

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik der Fakultät für Landwirtschaft
und Gartenbau der Technischen Universität München

**Validierung von Immunoassay Test-Kits für die Bestimmung von
Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen im Boden zum
Einsatz bei der Erfassung und Bewertung von Altlasten**

Konstanze Ebert

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. J. Polster

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. A. Kettrup

2. Univ.-Prof. Dr. B. Hock

Die Dissertation wurde am 09.02.00 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau am 10.04.00
angenommen.

Veröffentlichungen

Ebert K., Krämer, P.M., Kettrup A.A.: A Field Screening Method for Contaminated Sites - Validation of Immunoassays for PAH

In: *Field Screening Europe*. Gottlieb, J., Hötzl, H., Huck, K. and Nießner, R. (Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1997), 189-192

Krämer P.M., Eikenberg O., Ebert K., Kettrup A.A.: Validierung kommerziell verfügbarer Immunoassays für den Altlastenbereich, *GIT Labor-Fachzeitschrift* 41, (1997) 502-509

Krämer P.M., Ebert K., Eikenberg O., Kettrup A.A.: Environmental Field Screening with Immunoassay Test Kits, *American Environmental Laboratory* 10, (1998) 16-18

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 1996 bis Oktober 1999 am Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Universität München und am Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit GmbH durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dr. A. Kettrup für die aktuelle Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Univ.-Prof. Dr. B. Hock danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Frau Dr. P. Krämer gilt mein Dank für die Leitung des Projektes, ihr stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und ihre Diskussionsbereitschaft.

Für die wertvollen fachlichen Anregungen danke ich Frau Dr. J. Lintelmann.

Herrn O. Eikenberg danke ich für die Vielzahl von Fachgesprächen und die fruchtbare Zusammenarbeit.

Herrn Dr. P. Schmitt-Kopplin danke ich für die Bereitstellung der Bodenproben und der Huminsäuren.

Herzlich danke ich meinen Laborkollegen Herrn S. Achatz und Dr. C. Klimm für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft nicht nur bei der Lösung von Computerproblemen. Herrn Dr. C. Klimm danke ich besonders dafür, daß er mich an seinem reichen Erfahrungsschatz in der HPLC-Analytik teilhaben ließ.

Frau Edina Barsi danke ich für die engagierte Mitarbeit bei den Feldversuchen.

Ferner danke ich meinen Kollegen am Institut für Ökologische Chemie für das angenehme Arbeitsklima.

Dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Desweiteren danke ich dem Beraterkreis für die fachliche Unterstützung des Projektes.

Mein besonders herzlicher Dank gilt meiner Familie, Frau Dr. V. Tiefbrunner, Herrn P. Höfner und vor allem Herrn C. Franchi, die diese Arbeit in verschiedener Weise förderten.

für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
1.1 EINFÜHRUNG IN DIE PROBLEMATIK.....	1
1.2 ZIELSETZUNG	3
2 ALLGEMEINER TEIL	5
2.1 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE.....	5
2.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften.....	6
2.1.2 Herkunft und Entstehung.....	7
2.1.3 Eintrag in die Umwelt und Gefährdungspotential	8
2.1.4 PAH-Altlasten: Grenzwerte und Sanierungswege.....	10
2.2 IMMUNOCHEMISCHE ANALYTIK.....	13
2.2.1 Übersicht der immunochemischen Methoden.....	13
2.2.2 Enzymimmunoassays.....	16
2.2.2.1 Analytisches Prinzip.....	16
2.2.2.2 Kreuzreaktivitäten	19
2.2.2.3 Formate kommerzieller Test-Kits	20
2.2.3 Immunoassays in der Umweltanalytik	21
2.3 VALIDIERUNG IN DER CHEMISCHEN ANALYTIK.....	23
2.3.1 Grundelemente der Validierung.....	24
2.3.2 Erarbeitung eines Konzeptes zur Validierung von Immunoassay Test-Kits	26
2.3.2.1 Produktspezifische Validierung.....	28
2.3.2.2 Zweckspezifische Validierung.....	33
2.3.2.3 Grundlagen zur vergleichenden Betrachtung der Test-Kits	34
3 EXPERIMENTELLER TEIL	36
3.1 IMMUNOASSAY TEST-KITS.....	36
3.1.1 Spezifikationen und Kreuzreaktivitäten der Test-Kits	37
3.1.2 Ris ^E Soil Test	39
3.1.3 PAH RaPID Assay	42
3.1.4 DTech PAH Test.....	44
3.2 REFERENZANALYTIK	48
3.2.1 Probenvorbereitung	48
3.2.2 Analytische Bedingungen	49
3.2.3 Qualitätssicherung.....	50
3.3 BODENPROBEN.....	54
3.3.1 Auswahl und Charakteristik der Standardböden	54
3.3.2 Dotierung von Bodenproben.....	55
3.4 PRODUKTSPEZIFISCHE UNTERSUCHUNGSPHASE	56
3.4.1 Untersuchungen zur Genauigkeit.....	56

3.4.2 Untersuchungen zur Selektivität	57
3.4.2.1 Untersuchung von nativen Standardböden	57
3.4.2.2 Untersuchung von dotierten Standardböden	58
3.4.2.3 Der Effekt verschiedener Huminstoffkonzentrationen	59
3.4.3 Untersuchungen zur Robustheit (Temperatureinfluß)	59
3.4.4 Einfluß der Extraktion	60
3.5 ZWECKSSPEZIFISCHE UNTERSUCHUNGSPHASE.....	60
3.5.1 Realproben eines ehemaligen Gaswerksstandortes in München	61
3.5.2 Realproben vom Sanierungsgelände Stadtallendorf	63
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	64
4.1 PAH-GEHALT DER STANDARDBÖDEN	64
4.2 ERGEBNISSE DER PRODUKTSPEZIFISCHEN UNTERSUCHUNGEN	66
4.2.1 Genauigkeit.....	66
4.2.1.1 Ris [®] Soil Test.....	66
4.2.1.2 PAH RaPID Assay.....	68
4.2.1.3 DTech PAH Test	72
4.2.2 Selektivität	73
4.2.2.1 Untersuchung von nativen Standardböden	74
4.2.2.2 Untersuchung von dotierten Standardböden	78
4.2.2.3 Der Effekt verschiedener Huminstoffkonzentrationen	91
4.2.3 Robustheit der Test-Kits gegenüber Temperatureinfluß	94
4.2.4 Einfluß der Extraktion	98
4.2.5 Anwenderfreundlichkeit	104
4.3 ÜBERSICHT DER PRODUKTSPEZIFISCHEN VALIDIERUNG	107
4.3.1 Ris [®] Soil Test	107
4.3.2 PAH RaPID Assay	110
4.3.3 DTech PAH Test.....	112
4.3.4 Vergleichende Betrachtung der Test-Kits unter statistischen Kriterien	114
4.4 ERGEBNISSE DER ZWECKSSPEZIFISCHEN UNTERSUCHUNGEN.....	117
4.4.1 Sanierungsgebiet „Gasversorgung München“	117
4.4.1.1 Laboruntersuchungen	118
4.4.1.1.1 PAH-Profil der Proben	118
4.4.1.1.2 Immunochemische Analytik	119
4.4.1.2 Felduntersuchungen	125
4.4.1.2.1 PAH-Profil der Proben	125
4.4.1.2.2 Immunochemische Analytik.....	127
4.4.2 Sanierungsgelände Stadtallendorf.....	138
4.4.2.1 PAH-Profil der Proben.....	138
4.4.2.2 Immunochemische Analytik	140
4.5 ÜBERSICHT DER ZWECKSSPEZIFISCHEN VALIDIERUNG.....	145
4.6 BEURTEILUNG UND GEGENÜBERSTELLUNG DER TEST-KITS	149

4.6.1 Ris ^e Soil Test	149
4.6.2 PAH RaPID Assay	151
4.6.3 DTech PAH Test.....	154
4.6.4 Gegenüberstellung der Test-Kits.....	155
5 ZUSAMMENFASSUNG	158
6 AUSBLICK	160
7 LITERATURVERZEICHNIS	161
8 ANHANG	175
8.1 VERWENDETE GERÄTE, CHEMIKALIEN UND TEST-KITS.....	175
8.2 STATISTISCHE KENNGRÖßEN.....	177
8.3 DATENANHANG.....	179

Verzeichnis der Abkürzungen:

Ace	Acenaphthen
ACN	Acetonitril
Acy	Acenaphthylen
Ant	Anthracen
Baa	Benzo(a)anthracen
Bap	Benzo(a)pyren
Bbf	Benzo(b)fluoranthren
Bgh	Benzo(ghi)perylene
Bkf	Benzo(k)fluoranthren
BMBF	Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
Cry	Chrysen
Db	Dibenzo(ah)anthracen
d.h.	das heißt
ELISA	Enzyme-linked Immunosorbent Assay
EPA	Environmental Protection Agency
Fla	Fluoranthren
Flu	Fluoren
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
IARC	International Agency for Research on Cancer
ID	Innendurchmesser
IHSS	International Humic Substances Society, Huminsäurereferenzmaterial
Ind	Indeno(1,2,3-cd)pyren
Nap	Naphthalin
n.n.	nicht nachgewiesen
PAH	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Phe	Phenanthren
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
Pyr	Pyren
s	Standardabweichung
THF	Tetrahydrofuran
TMB	3, 3',5, 5'-Tetramethylbenzidin
Vk	Variationskoeffizient
usw.	und so weiter
RF	Responsefaktor
z.T.	zum Teil
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

1.1 Einführung in die Problematik

Der Boden ist eine endliche Ressource; als oberste Schicht der Erdrinde ist er Standort und Wachstumsgrundlage von Pflanzen, Produktionsgrundlage für die Land- und Forstwirtschaft, Filter und Lagerstätte für Wasser und damit ein Teil der Existenzgrundlage des Menschen und seiner Umwelt.

Sowohl die Politik als auch die Wirtschaft richtet ihr Augenmerk verstärkt auf den Schutz der Ressource Boden und auf die Wiedernutzbarmachung von kontaminierten Flächen. Einen wichtigen Beitrag stellt das seit 1998 wirksame Bundesbodenschutzgesetz dar (Schrader, 1998).

Die erhöhte Aufmerksamkeit gegenüber der Altlastenproblematik seitens der Wirtschaft zeigt sich unter anderem darin, daß nunmehr Versicherungskonzerne Konzepte zur Versicherung von Boden und Gewässern anbieten, um die hohen Risiken bei unbekanntem oder bereits erkannten Altlasten kalkulierbar zu machen (Eigen, 1999). Ist der Unternehmer versichert, so sind möglicherweise bessere Voraussetzungen dafür geschaffen, daß die Sanierung eingeleitet und nicht aufgrund von fehlender Finanzierung über Jahre aufgeschoben oder letztlich den Kommunen überlassen wird.

Die vor Jahren für Deutschland geschätzte Zahl von 240000 Verdachtsflächen ist inzwischen überschritten, wobei die Erfassung in einigen Bundesländern noch immer nicht abgeschlossen ist. Insgesamt wurden in Deutschland bisher 304093 Flächen erfaßt. Diese Zahl schließt Altablagerungen und Altstandorte sowie militärische und kriegsbedingte Rüstungsaltlasten ein (Umweltbundesamt, 1998).

Nach einer vom Umweltprogramm der Vereinten Nationen und dem Internationalen Bodenreferenz- und Informationszentrum durchgeführten Erhebung weisen weltweit ca. 20 Millionen km², das entspricht mehr als der fünfzigfachen Fläche Deutschlands, sichtbare Schäden auf, die durch den Menschen verursacht wurden (Anonym, 1999).

Riesige Areale sind bedingt durch Kontaminationen nicht nutzbar, während durch die Zunahme von Verkehrs- und Siedlungsflächen der Verbrauch an mehr oder weniger naturbelassenen Flächen in Deutschland beispielsweise bei 120 ha pro Tag liegt (Bieber & Sanden, 1998).

Flächenrecycling, d.h. die Wiedernutzbarmachung von Altlasten könnte diesen Flächenverbrauch senken. Insbesondere bei der Nachnutzung durch Industrie- und Gewerbegebiete, für die weniger strenge Sanierungsziele gelten, ist nicht einsichtig, warum kostbare Naturflächen verbraucht werden, wenn der Bedarf ebensogut durch Flächenrecycling gedeckt werden kann. Das Nutzungspotential der Brachflächen bzw. Altlasten wird in Deutschland auf etwa 70000 ha geschätzt (Bieber & Sanden, 1998). Neben den Grundaufgaben der Sanierung, nämlich der Wiederherstellung bzw. Entlastung der kontaminierten Böden und der Vermeidung von Gefahren für den Menschen, ist damit ein weiteres Argument für die außerordentliche Notwendigkeit von Sanierungsmaßnahmen gegeben.

Die Finanzierung ist zweifellos das Kernstück der Altlastenproblematik. Allein für Bayern gehen Schätzungen von rund 15 Milliarden DM (Schidlowski-Boos, 1999) aus, die für die Sanierung aufgewendet werden müssen.

Große Summen werden dabei schon im Vorfeld verschlungen, wenn es darum geht, das Ausmaß der Kontamination zu erfassen. Für die Erkundung einer Altlast werden bis zu 80% der Gesamtkosten aufgewendet (Gottlieb *et al.*, 1997). Die traditionelle Vorgehensweise bei der Erfassung und Bewertung von Altlasten umfaßt die Probennahme, den Transport ins Labor und die Analytik. Die hohen Kosten und der enorme zeitliche Aufwand, der damit verbunden ist, kann durch den Einsatz geeigneter Feldmethoden reduziert werden (Lopez-Avila & Hill, 1997). Dabei wird keineswegs der vollständige Ersatz der konventionellen Analytik, sondern ihre Ergänzung angestrebt, zumal Feldmethoden in ihrer Genauigkeit und Zuverlässigkeit nicht immer der konventionellen Analytik entsprechen. Dennoch besitzen sie ein hohes Potential, da durch ihren Einsatz ein schneller Überblick (Screening) über das Ausmaß des Schadens möglich wird. Es kann eine Vorauswahl der Proben getroffen werden, so daß die Zahl der im Labor zu analysierenden Proben auf ein Mindestmaß beschränkt werden kann. Ein besonderer Vorteil ergibt sich bei der für Altlasten oft typischen inhomogenen Schadstoffverteilung. Mit Hilfe der Feldanalytik können die Schadensherde schnell eingegrenzt werden, da in kurzer Zeit ein hoher Probendurchsatz möglich ist. Durch den Wegfall des Transports der Proben werden besonders bei empfindlichen Materialien die Risiken einer Veränderung der Probe nach der Probennahme vermieden (Ertel & Kern, 1997).

Die zur Verfügung stehenden Feldmethoden sind außerordentlich vielfältig. Das Leistungsspektrum reicht von der Laboranalytik adäquaten Methoden über halbquantitative bis hin zu rein qualitativen Methoden, die lediglich die An- oder Abwesenheit der Zielsubstanz(en) nachweisen.

Bei gezieltem Einsatz der Vor-Ort-Analytik ließe sich die Erfassung und Bewertung von Altlasten beschleunigen, die eingesparten Kosten könnten sinnvoll den Sanierungsvorhaben zugute kommen.

1.2 Zielsetzung

Speziell in der Feldanalytik bieten Immunoassays zahlreiche Vorteile. Ihre hohe Selektivität und Sensitivität erfordern in den meisten Fällen nur eine minimale Probenvorbereitung. Weiterhin erlaubt der geringe Zeitaufwand der Analysen und die Möglichkeit zur parallelen Bearbeitung mehrerer Proben einen hohen Probendurchsatz; zudem ist der apparative Aufwand gering (Lopez-Avila, 1999).

Die überwiegende Zahl der kommerziell verfügbaren Immunoassay Test-Kits für den Bereich der Umweltanalytik wird in den USA entwickelt und produziert. Einige wenige Test-Kits werden von deutschen Firmen hergestellt (z.B. Biogenes Test für Trinitrotoluol), wobei in Deutschland für immunochemische Schnelltests bisher ein geringes Marktinteresse besteht. Für die Analytik von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (engl.: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) stehen bisher nur Produkte aus den USA zur Verfügung. Diese Test-Kits sind im allgemeinen der amerikanischen Umweltgesetzgebung angepaßt, so daß eine Überprüfung ihrer Leistungsfähigkeit unter den Ansprüchen der deutschen Gesetzgebung und unter Berücksichtigung der speziellen Gegebenheiten (Bodenarten, Kontaminationsmuster) in Deutschland angebracht ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist in erster Linie die Validierung von kommerziell verfügbaren Immunoassay Test-Kits zur Bestimmung von PAH im Boden. Die Grundlage der Validierung bildet ein Konzept, daß in Anlehnung an die Vorgaben der konventionellen Analytik und der US EPA (Environmental Protection Agency) speziell für immunochemische Schnelltests in der Umweltanalytik in dieser Arbeit entwickelt wird.

Der Bedarf nach Validierung der kommerziellen Test-Kits für PAH ist aus den folgenden Gründen ersichtlich. Die Analytgruppe der PAH ist neben Mineralölkohlenwasserstoffen sehr häufig als Kontamination in Altlasten anzutreffen (Henning & Reinhard, 1999), so daß zuverlässige und schnelle Feldmethoden für die Bestimmung von PAH im Boden eine breite Anwendung finden könnten. Ungeachtet der beschriebenen Vorteile ist die Akzeptanz der Anwender gegenüber immunochemischen Methoden schwach, was unter anderem auf dem Fehlen von allgemeinen Qualitätsrichtlinien für diesen Bereich beruht.

Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Bewertung der kommerziellen Test-Kits unter Validierungsbedingungen. Die prinzipielle Eignung für Anwendungen im Altlastenbereich, sowie die Vorteile und Anwendungsgrenzen sollen untersucht werden.

Diese Arbeit bildet die Grundlage einer Handlungsempfehlung für die Anwendung von Immunoassay Test-Kits zur Erfassung und Bewertung von Altlasten.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Klasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) umfasst Verbindungen, die aus zwei oder mehr kondensierten Benzolringen in linearer, angularer oder ringförmiger Anordnung bestehen (Blumer, 1976).

Aufgrund ihrer ubiquitären Verbreitung und der von ihnen ausgehenden Gefährdung für Mensch und Umwelt hat die US EPA 16 PAH in die „Priority Pollutant List“ aufgenommen. In

Abbildung 1 sind die Strukturen dieser 16 PAH, auf die sich die Untersuchungen dieser Arbeit beziehen, dargestellt.

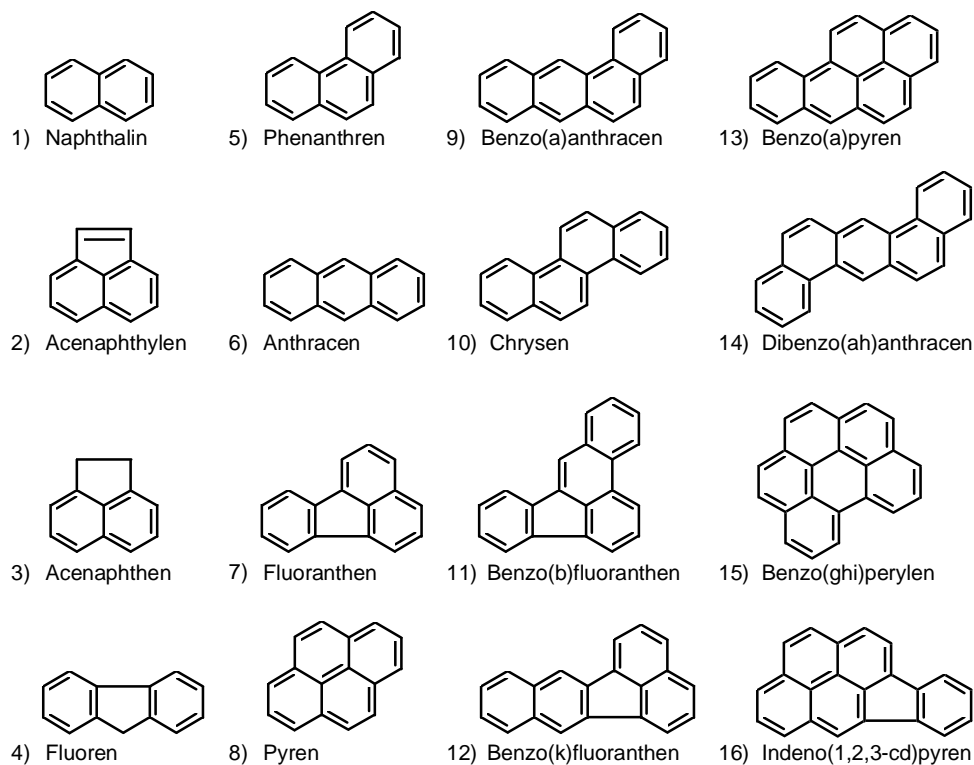


Abbildung 1: Strukturformeln der 16 PAH der „Priority Pollutant List“

2.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die PAH besitzen als aromatische Verbindungen ein ausgedehntes π -Elektronensystem, welches den meist planaren Molekülbau, ihre thermodynamische Stabilität und die damit verbundene geringe Reaktivität bedingt (Aihara, 1992). Die Lage der bindenden und antibindenden Orbitale führt zur Lichtabsorption im sichtbaren und UV-Bereich und ermöglicht Fluoreszenzübergänge. Aufgrund ihrer geringen Polarität sind PAH Verbindungen mit hydrophobem Charakter.

In Tabelle 1 sind die 16 Verbindungen mit ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften angegeben. Die Eigenschaften ändern sich in Abhängigkeit des Molekulargewichtes und werden ebenfalls durch die Topologie der Moleküle beeinflusst (Bjorseth, 1983).

Tabelle 1: Physikalisch-Chemische Eigenschaften der 16 EPA PAH (Sims, 1983; Sims & Overcash, 1988)

PAH	Abkürzung	Dampfdruck [Pa] bei 20°C	Löslichkeit [mg/l] bei 20°C	log K_{ow}
Naphthalin	Nap	6.1×10^{-1}	30	3.37
Acenaphthylen	Acy	2.6×10^{-1}	3.93	4.07
Acenaphthen	Ace	3.8×10^{-1}	3.47	4.33
Fluoren	Flu	2.6×10^{-1}	1.98	4.18
Phenanthren	Phe	9.0×10^{-3}	1.29	4.46
Anthracen	Ant	1.7×10^{-3}	0.07	4.45
Fluoranthren	Fla	7.9×10^{-5}	0.26	5.33
Pyren	Pyr	9.1×10^{-6}	0.14	5.32
Benzo(a)anthracen*	Baa	6.6×10^{-8}	0.014	5.61
Chrysen*	Cry	8.3×10^{-6}	0.002	5.61
Benzo(b)fluoranthren*	Bbf	6.6×10^{-6}	0.0012	6.57
Benzo(k)fluoranthren*	Bkf	6.6×10^{-6}	0.00055	6.84
Benzo(a)pyren*	Bap	6.6×10^{-6}	0.0038	6.04
Dibenzo(ah)anthracen*	Dbah	1.3×10^{-9}	0.0005	5.97
Benzo(ghi)perylen	Bgh	1.3×10^{-9}	0.00026	7.23
Indeno(1,2,3-cd)pyren*	Ind	1.3×10^{-9}	0.062	7.66

log K_{ow} : Logarithmus des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten

*karzinogene Effekte im Tierversuch (IARC, 1987)

2.1.2 Herkunft und Entstehung

Bei der Entstehung der PAH wird zwischen natürlichen und anthropogenen Prozessen unterschieden. Allgemein werden PAH bei der unvollständigen Verbrennung oder Pyrolyse von organischem Material gebildet.

Die natürliche Bildung von PAH wird durch geogene Prozesse (Inkohlung, Vulkanausbrüche) und durch Waldbrände bedingt (Edwards, 1983). Desweiteren werden PAH in einigen Algenarten und Mikroorganismen synthetisiert (Edwards, 1983; Größmann, 1992).

Der überwiegende Anteil der PAH wird jedoch durch anthropogene Aktivitäten gebildet, wobei sie in den wenigsten Fällen gezielt hergestellt werden, sondern als Nebenprodukte verschiedener Prozesse entstehen. Die wichtigsten Quellen sind im folgenden aufgeführt (Branisteanu & Aiking, 1998; EPA, 1998; Gilbert & Viau, 1997; Nikolaou *et al.*, 1984):

- Industrielle Prozesse zur Verarbeitung von Kohle, Erdöl und Erdgas
- Metallurgische Prozesse
- Kraftfahrzeugemission
- Müllverbrennung
- Hausfeuerung.

Ebenso sind PAH im Tabakrauch enthalten (Gundel *et al.*, 1995) und entstehen beim Grillen oder Räuchern von Lebensmitteln (Angerer *et al.*, 1997a).

Die jährliche Gesamtemission der 16 PAH in den USA wurde 1990 auf ca. 26476 t geschätzt, wobei besonders hohe Anteile durch Kokerei- und petrochemische Prozesse sowie durch die Holzfeuerung von Wohnungen und Kraftfahrzeugemissionen verursacht werden (EPA, 1998).

Häufig werden entsprechend der Quelle charakteristische PAH-Profile ermittelt. (Hallenbach *et al.*, 1993; Preuss & Kläschen, 1994; Terytze *et al.*, 1998; Zimmermeyer *et al.*, 1991). In emittentenferner Lage ist die Zuordnung zu bestimmten Quellen jedoch im allgemeinen nicht mehr möglich, da es zur Überlagerung der verschiedenen Profile kommt (Harrison *et al.*, 1996).

Industriell werden PAH zur Weiterverarbeitung zu Farbstoffen, Herbiziden, Pestiziden und Pharmazeutika hergestellt.

2.1.3 Eintrag in die Umwelt und Gefährdungspotential

Der Eintrag in die Umwelt erfolgt hauptsächlich über die Atmosphäre, in die die PAH aus den genannten Quellen emittiert werden.

In der Atmosphäre werden die PAH in Abhängigkeit ihres Dampfdruckes auf verschiedene Weise transportiert. Die 2- und 3-Ring-Verbindungen werden hauptsächlich im gasförmigen Zustand vorgefunden, die 5- und 6-Ring-Verbindungen liegen vorwiegend partikelgebunden vor (Atkinson & Arey, 1994). Die PAH werden dabei überwiegend an Partikel der respirablen Fraktion ($<5 \mu\text{m}$) gebunden, so daß mit Gesundheitsrisiken durch inhalative Aufnahme zu rechnen ist (Harvey, 1991).

Die atmosphärischen PAH-Konzentrationen liegen im Bereich ng/m^3 . Im Ruhrgebiet wurden für Benzo(a)pyren beispielsweise im Jahresmittel Konzentrationen von 2.1 bis 2.3 ng/m^3 gemessen (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 1994).

Die PAH-Konzentration in der Luft zeigen eine saisonale Abhängigkeit, wobei die Konzentrationen im Winter bedingt durch die Hausfeuerung und durch veränderte meteorologische Verhältnisse (Lichteinstrahlung, Temperatur) um Faktor 2-4 ansteigen (Baek *et al.*, 1991).

In der Atmosphäre werden die PAH hauptsächlich durch photochemische Prozesse abgebaut, daneben ist der Abbau durch chemische Reaktionen mit Ozon und Luftschadstoffen wie Schwefel- oder Stickoxide zu beobachten (Baek *et al.*, 1991; Dabestani & Ivanov, 1999; Nikolaou *et al.*, 1984).

Durch Prozesse der trockenen und nassen Deposition werden die PAH aus der Atmosphäre in die Kompartimente Boden und Wasser eingetragen (Edwards, 1983).

Die PAH-Konzentrationen im Boden variieren mit der geographischen Lage und der Bodenart (Terytze *et al.*, 1998). Für Benzo(a)pyren liegen die Konzentrationen im Boden typischerweise zwischen 100 bis $1000 \mu\text{g/kg}$ (Edwards, 1983).

PAH verhalten sich bedingt durch ihre relativ geringe Reaktivität und die geringe Löslichkeit im Boden persistent. Die etwas besser löslichen 2- und 3-Ring-Verbindungen sind zwischen der festen Bodenmatrix, dem Bodenwasser und der Bodenluft verteilt (Martens *et al.*, 1997). Für Verbindungen mit mehr als drei kondensierten Ringen überwiegt die Adsorption an der organischen Bodenmatrix (Park *et al.*, 1990). Allgemein ist aufgrund der bevorzugten Sorption an der Bodenmatrix eine geringe Tendenz zur Verlagerung im Boden zu beobachten (Knoche *et al.*, 1995).

Der Abbau durch Mikroorganismen ist stark von der Bioverfügbarkeit der PAH abhängig, die unter anderem von der Wasserlöslichkeit der Verbindungen bestimmt wird. Demzufolge unterliegen die besser löslichen niedermolekularen 2- und 3-Ring-Verbindungen einem schnellen Abbau durch Mikroorganismen, während die kaum

wasserlöslichen PAH mit höheren Ringzahlen (5-6 Ringe) dem biotischen Abbau nur schwer zugänglich sind (Cerniglia, 1992; Wischmann *et al.*, 1997). In der Mischung kann eine gegenseitige Beeinflussung des Abbaus der einzelnen PAH auftreten. So wird beispielsweise in Gegenwart von Naphthalin ein erhöhter Abbau von Phenanthren und Pyren beobachtet (McNally *et al.*, 1999).

Auf dem Pfad Boden-Pflanze ist nur bei höheren Bodenbelastungen (Bap ab 1 mg/kg) ein nennenswerter Transfer zu verzeichnen (Knoche *et al.*, 1995). Im allgemeinen werden die in Pflanzen bzw. auf Pflanzenoberflächen nachgewiesenen PAH-Konzentrationen vorrangig atmosphärischem Ursprung zugeordnet (Wagrowski & Hites, 1997).

Der Eintrag der PAH in Gewässer erfolgt durch Deposition aus der Atmosphäre, Oberflächenabfluß, durch Einleitung von Abwasser aus Industrie und Kläranlagen oder durch Ölaustritt z.B. bei Tankerunfällen.

Die PAH-Konzentrationen variieren über weite Bereiche, in europäischen Flüssen werden beispielsweise für Benzo(a)pyren Konzentrationen zwischen 0.73 bis 504 ng/l gemessen (Manoli & Samara, 1999).

Ähnlich wie im Boden wird auch im aquatischen Bereich die Verteilung der PAH zwischen Organismen, Wasser und Sediment durch ihren hydrophoben Charakter einerseits und den Anteil an organischem Kohlenstoff im Sediment bzw. im Wasser andererseits bestimmt (Haitzer *et al.*, 1998). Die PAH-Konzentrationen im Sediment sind aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit im Vergleich zum umgebenden Wasserkörper im allgemeinen höher. Zudem erfolgt eine Ablagerung der an Schwebstoffe gebundenen PAH im Sediment (Bjorseth, 1983). In aquatischen Organismen reichern sich die PAH als hydrophobe Verbindungen vorrangig im lipidreichen Gewebe an (Meador *et al.*, 1995).

Aufgrund ihres karzinogenen Potentials geht von PAH eine hohe Gefährdung aus. Für sieben der 16 PAH (vgl. Tabelle 1) wurde im Tierversuch eine karzinogene Wirkung nachgewiesen (IARC, 1987).

Die ultimalen Karzinogene entstehen durch den metabolischen Abbau im Anschluß an die inhalative, orale oder dermale Aufnahme. Unter Beteiligung von Monooxygenasen (Cytochrom P450) werden die PAH zu reaktiven Epoxiden oxidiert, die nachfolgend in Dihydrodirole umgewandelt werden können. Epoxide und Dihydrodirole können durch Konjugatbildung mit speziellen hydrophilen Substanzen detoxifiziert werden, aber auch einer weiteren Epoxidierung unterliegen (Harvey, 1991). Die dabei entstehenden Dirolepoxide sind als Karzinogene wirksam. Sie können kovalente DNA-Addukte bilden,

die die Onkogene deaktivieren bzw. Tumorsuppressorgene aktivieren können (Shaw & Conell, 1994).

Ein entscheidender Faktor der Karzinogenese ist die Stereochemie der Verbindungen, da für die Bildung von DNA-Addukten bestimmte sterische Konformationen (bay-Region) notwendig sind (Dipple & Bigger, 1991; Szeliga & Dipple, 1998).

Neben der karzinogenen und mutagenen Wirkung (Page *et al.*, 1999; Pelroy & Peterson, 1981) wurden für PAH ebenfalls teratogene Effekte (Hackett *et al.*, 1984) nachgewiesen.

Verschiedene Stoffwechselprodukte, darunter 1-Hydroxypyren, können im Urin nachgewiesen und so als Biomarker insbesondere für berufsbedingte PAH-Exposition eingesetzt werden (Angerer *et al.*, 1997b; Bouchard & Viau, 1999; Kuljukka *et al.*, 1997; Yang *et al.*, 1999).

2.1.4 PAH-Altlasten: Grenzwerte und Sanierungswege

Im Bereich der Altlasten sind PAH nach den Mineralölkohlenwasserstoffen die häufigste Schadstoffklasse (Hellmann, 1998). Als potentielle Träger von PAH-Kontaminationen sind Tankstellen und holzschutzmittelverarbeitende Betriebe anzusehen. Besonders hohe PAH-Kontaminationen werden auf ehemaligen Gaswerkstandorten gefunden, die mit der Einführung des Erdgases in den 60er Jahren stillgelegt wurden. Einschließlich der Kokereien gibt es in Deutschland schätzungsweise 500 ehemalige Standorte, von denen die meisten sanierungsbedürftig sind (Anonym, 1997).

Für die Bewertung von Bodenkontaminationen waren die Entwicklungen in den Niederlanden maßgeblich. Die sogenannte „Hollandliste“ (Niederländisches Ministerium für Wohnungswesen, Raumordnung und Umwelt, 1988) dient in Deutschland auch heute noch als Orientierungshilfe bei der Festlegung von Sanierungszielen:

Tabelle 2: Richtwerte nach der „Hollandliste“

Maßnahmen	Richtwerte Σ PAH mg/kg TS*
Referenzwert (Hintergrundbelastung)	1
Schwellenwert für weitere Untersuchungen	20
Schwellenwert für Sanierungsmaßnahmen	200

*TS: Trockensubstanz

In Deutschland wurden für die Beurteilung der Gefahren, die von kontaminierten Böden und Altlasten ausgehen, von den einzelnen Bundesländern Richt- und Eingreifwerte erlassen. Problematisch bei der Ableitung von Prüfwerten ist, daß sowohl die verschiedenen Gefährdungspfade, als auch das unterschiedliche Verhalten der Stoffe und die unterschiedlichen Nutzungen der Objekte berücksichtigt werden müssen (Pudill *et al.*, 1991).

Ein länderübergreifender Vorschlag wurde erstmals von Eikmann und Kloke (1991) gemacht. Weitere Ansätze zur Vereinheitlichung wurden von Bertges *et al.* (1994) vorgelegt.

Die Arbeitsgruppe aus Vertretern der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft „Boden“ (LABO) und der Länder-Arbeitsgemeinschaft „Abfall“ (LAGA) schlägt die in Tabelle 3 dargestellten Prüfwerte für Benzo(a)pyren vor. Die Ableitung der Prüfwerte erfolgte unter Berücksichtigung der Gefährdung über den Direktpfad, d.h. orale, dermale Aufnahme sowie Staubinhalation.

Tabelle 3: Prüfwerte für Benzo(a)pyren (Bachmann *et al.*, 1997)

Nutzung	Benzo(a)pyren Prüfwert mg/kg TS*
Kinderspielplatz	2
Wohngebiete	4
Park- und Freizeitgebiete	10
Industrie- und Gewerbegebiete	12

* TS: Trockensubstanz

Im Jahr 1999 trat die neue Bodenschutz- und Altlastenverordnung in Kraft, in welcher die oben angegebenen Prüfwerte gesetzlich festgelegt sind (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 1998).

Bei Sanierungsvorhaben ist die nutzungsorientierte Festlegung von Prüfwerten in Anlehnung an die bestehenden Listen und in Zusammenarbeit mit den zuständigen Behörden die gängige Praxis.

Bei der Sanierung von Altlasten wird zwischen on-site, off-site und in-situ Maßnahmen unterschieden. On-site und off-site Maßnahmen sind dabei in jedem Fall mit dem Aushub des Bodens und der anschließenden Behandlung auf dem Gelände (on-site) oder in einer entfernten stationären Anlage (off-site) verbunden. Für die Sanierung in-situ werden die belasteten Bereiche direkt in ihrer natürlichen Lage behandelt (Franzius, 1993).

Die Sanierung kann mittels physikalisch-chemischer oder biologischer Verfahren bzw. durch eine Kombination von Verfahren erreicht werden.

Für PAH-Kontaminationen eignen sich Verfahren der thermischen Bodenreinigung oder der Bodenwäsche. Die thermischen Verfahren haben für halogenfreie organische Kontaminationen den höchsten Wirkungsgrad, sind aber meist sehr aufwendig und kostenintensiv (Alloway & Ayres, 1996). Bei der Bodenwäsche werden wäßrige oder organische Lösungen eingesetzt, auch der Einsatz von überkritischem Kohlendioxid ist möglich (Schleussinger *et al.*, 1996).

Biologische Sanierungsverfahren, in denen die Schadstoffe durch Pilze oder Bakterien abgebaut werden, sind schonender, da das natürliche Bodengefüge weniger gestört wird. Die Mikroorganismen sind bereits im Boden vorhanden und werden durch Optimierung der Milieubedingungen aktiviert oder dem Boden werden spezielle Mikroorganismen zugegeben (Martienssen *et al.*, 1998; Möller, 1996; Sobisch & Niebelschütz, 1998).

Die biologische Sanierung ist oft durch die Bioverfügbarkeit der PAH limitiert. Besonders problematisch sind die höherkondensierten PAH, die aufgrund der geringen Bioverfügbarkeit die Behandlungsdauer erheblich verlängern. Der Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen kann die Desorption der PAH von den Bodenpartikeln verbessern, so daß die PAH dem biologischen Abbau besser zugänglich werden (Henning & Reinhard, 1999; Paterson *et al.*, 1999; Soeder *et al.*, 1996).

Die Abnahme der PAH-Konzentration infolge biologischer Sanierungsmaßnahmen ist nicht ausschließlich auf deren Abbau, sondern auch auf die Bildung gebundener Rückstände zurückzuführen. Die durch die Mikroorganismen gebildeten Intermediate werden in die Bodenmatrix (Huminstofffraktion) eingebunden und können unter den üblichen Bedingungen nicht extrahiert werden (Mahro & Kästner, 1993; Richnow *et al.*, 1998). Inwieweit die Festlegung der Schadstoffe in der Bodenmatrix ausreicht, um das Gefährdungspotential zu verringern, oder ob langfristig eine Freisetzung oder Verlagerung zu erwarten ist, wird kontrovers diskutiert.

Eine weiterer Weg der Altlastenbehandlung ist die Sicherung. Die betreffenden Areale werden durch ingenieurtechnische Maßnahmen gesichert, um einen Austritt in die umgebenden Bodenschichten oder ins Grundwasser zu verhindern. Die Sicherung ist auf den ersten Blick kostengünstiger und wird nicht selten der Sanierung durch Dekontamination vorgezogen. Da für Sicherungsmaßnahmen jedoch häufig nur eine „endliche“ Lebensdauer zu erwarten ist, werden aufwendige Langzeitüberwachungs- und Nachsorgemaßnahmen notwendig, die hohe Kosten verursachen. Langfristig gesehen ist die Sicherung von Altlasten damit nicht immer der wirtschaftlichere Weg (Werner, 1998).

Die Auswahl des Sanierungsverfahrens wird immer abhängig von den geländespezifischen Gegebenheiten und eng dem Nachnutzungsziel verbunden sein. In neuerer Zeit werden zudem Anstrengungen unternommen, um die mit der Sanierung verbundenen sekundären Umweltauswirkungen (z.B. Energieverbrauch) zu bilanzieren (Bender *et al.*, 1999), da auch dieser Aspekt bei der Auswahl von Sanierungsverfahren berücksichtigt werden sollte.

2.2 Immunochemische Analytik

2.2.1 Übersicht der immunochemischen Methoden

Immunochemische Methoden beruhen auf der äußerst sensitiven und selektiven Erkennung eines Antigens durch einen Antikörper. Antikörper sind lösliche Glykoproteine aus der Klasse der Immunglobuline, die im Wirbeltierorganismus als Reaktion auf einen Fremdstoff (Antigen) gebildet werden. Ein Antikörper bindet nur an einen relativ kleinen Bereich der Antigenoberfläche, die sogenannte antigene Determinante. Als Antigene werden vom Immunsystem nur Makromoleküle wie Proteine, Polysaccharide, Nukleinsäuren oder auch synthetische Polymere erkannt. Kleine Moleküle (Haptene), wie z.B. Umweltchemikalien, müssen, damit sie eine Immunreaktion erzeugen können, mit einem Makromolekül konjugiert werden.

Antikörper können durch die direkte Immunisierung eines Wirbeltieres (z.B. Kaninchen, Ziege, Schaf) erzeugt werden. Die aus dem Serum der Tiere gewonnenen Antikörper sind polyklonal, d.h. sie spiegeln das gesamte Spektrum der erzeugten Immunantwort wider (van Emon & Lopez-Avila, 1992). Aus ethischen Gründen und durch die fehlende Reproduzierbarkeit sowie die begrenzte Menge der Antikörper setzen sich jedoch zunehmend andere Techniken durch.

Die von Köhler und Milstein entwickelte Hybridomtechnik (Köhler & Milstein, 1975) ermöglicht die Erzeugung monoklonaler (identischer) Antikörper in praktisch unbegrenzter Menge. Die Antikörper werden in permanent wachsenden Hybridomzellen produziert, die durch die Fusion von Milzzellen einer immunisierten Maus mit einer Krebszelllinie erhalten werden (Baron, 1995).

Durch die Fortschritte im Bereich der Gentechnologie ist die Herstellung von rekombinanten Antikörpern möglich geworden. Die Entwicklungen in jüngster Zeit bieten die Möglichkeit ohne Immunisierung auf das gesamte Antikörperrepertoire zurückzugreifen und erlauben zudem die Synthese von maßgeschneiderten

Bindeproteinen, die von Antikörpern abgeleitet sind (Breitling & Dübel, 1997; Hock *et al.*, 1995).

Antikörper werden in der Analytik in einem breiten Spektrum von Anwendungen eingesetzt. Als Alternative zu klassischen Methoden hat sich die Immunoaffinitätschromatographie bei der Anreicherung von Analyten im Spurenbereich oder deren Abtrennung aus komplexen Matrices gezeigt (Pichon *et al.*, 1997; Scott & Trucksess, 1997). Die Säulen enthalten eine stationäre Phase, im allgemeinen Silica-Materialien, Polysaccharide oder synthetische Polymere, an der die Antikörper physikalisch oder chemisch gebunden sind (Ballesteros & Marco, 1998). Der Analyt wird durch Bindung an den Antikörper retiniert, während die übrigen Bestandteile der Lösung die Säule ungehindert passieren. Um eine effiziente Elution des Analyten zu erreichen, müssen in der Säule chemische Bedingungen eingestellt werden, die die Bindungskonstante der Antikörper-Analyt-Bindung herabsetzen. Das wird z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder Änderung der Polarität durch Zugabe von organischem Lösungsmittel erreicht (Martín-Esteban *et al.*, 1997). Die Elution ist im allgemeinen der kritische Schritt, da durch die veränderten Bedingungen die Antikörper beeinträchtigt oder sogar denaturiert werden können (Cichna *et al.*, 1997). In vielen Fällen ist die mehrfache Regeneration der Säule ohne nennenswerten Aktivitätsverlust jedoch durch die Wahl geeigneter Eluenten möglich (Hage, 1998). Die Immunoaffinitätschromatographie wird häufig in Verbindung mit der Flüssigchromatographie als off-line oder on-line Anwendung eingesetzt (de Frutos, 1995; Ferrer *et al.*, 1997).

Der Einsatz von Antikörpern in Immunosensoren ist seit einiger Zeit Gegenstand intensiver Forschung (González-Martínez *et al.*, 1999; Lang *et al.*, 1996). Im Immunosensor werden Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften, die durch Bindung des Analyten an den Antikörper entstehen, über einen Wandler in ein Meßsignal umgeformt, das verstärkt und detektiert werden kann. Nach der Art des eingesetzten Wandlers werden optische, elektrochemische, massensensitive und thermische Immunosensoren unterschieden (Hock, 1997). Die kommerzielle Anwendung dieser Technik ist trotz intensiver Forschung wenig fortgeschritten. Grund dafür ist unter anderem die beschränkte Regenerierbarkeit der Sensoren. Sollen die Antikörper mehrfach verwendet werden, so muß die Dissoziation des Antikörper-Antigen-Komplexes unter Bedingungen erreicht werden, die nicht die Aktivität des Antikörpers mindern oder zur Denaturierung führen (Weller, 1997).

Immunoassays sind die am weitesten verbreitete Anwendung der immunochemischen Analytik. Es gibt eine Vielzahl an Varianten, grundsätzlich lassen sie sich in zwei Gruppen, in die kompetitiven und in die nichtkompetitiven Immunoassays einteilen. Kompetitive Immunoassays arbeiten mit einem Antikörperunterschluß, es werden die von Analyt unbesetzten Antikörperbindungsstellen detektiert. Nichtkompetitive Immunoassays arbeiten dagegen mit einem Überschuß an Antikörper, es werden die vom Analyt besetzten Antikörperbindungsstellen mit Hilfe eines zweiten Antikörpers detektiert. Sie sind meist sensitiver als kompetitive. Ihre Anwendung ist jedoch auf Antigene beschränkt, die im Gegensatz zu Haptenen mehr als eine antigene Determinante aufweisen (Hock, 1993).

Desweiteren werden Immunoassays in homogene und heterogene Verfahren unterteilt. Ist eine Unterscheidung von gebundenem und ungebundenem Material nebeneinander möglich, so handelt es sich um einen homogenen Immunoassay. Werden die gebundenen von den ungebundenen Reagenzien getrennt, so können Interferenzen vermieden und die Sensitivität des Immunoassays erhöht werden. Verfahren mit einem Separationsschritt werden als heterogene Immunoassays bezeichnet (Jakob, 1994). Sie erfordern die Immobilisierung einer Komponente an einer Festphase.

Für alle Arten von Immunoassays ist die Unterscheidung zwischen gebundenen und ungebundenen Reagenzien essentiell. Die Unterscheidung kann z.B. durch die Präzipitation oder Agglutination des gebildeten Antikörper-Antigen-Komplexes erfolgen (Porstmann & Kiessig, 1992).

Überwiegend wird die Unterscheidung durch die Markierung einer der beteiligten Komponenten (Antikörper oder Analyt-Analogen) erreicht. Der Einsatz eines Tracers, so wird die markierte Komponente bezeichnet, bietet die Möglichkeit der Signalverstärkung und damit die Verbesserung der Nachweisgrenzen (Hock, 1993). Zur Markierung werden Radioisotope (Radioimmunoassay), Enzyme (Enzymimmunoassay) oder fluoreszierende (Fluoreszenzimmunoassay) und chemilumineszierende Verbindungen (Chemilumineszenzimmunoassay) eingesetzt.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Test-Kits gehören zur Klasse der Enzymimmunoassays, die am Beispiel des kompetitiven heterogenen ELISA (Enzyme-linked Immunosorbent Assay) ausführlich im folgenden Kapitel beschrieben wird.

2.2.2 Enzymimmunoassays

Das Prinzip eines Immunoassays soll am Beispiel des kompetitiven heterogenen Enzymimmunoassays verdeutlicht werden.

Die Trennung des gebundenen vom ungebundenen Material, die in heterogenen Verfahren vorgenommen wird, kann am einfachsten durch Immobilisierung einer Komponente (Antikörper oder Analyt-Analogen) an einer Festphase erreicht werden. Wird der Antikörper immobilisiert, handelt es sich um einen direkt-kompetitiven, bei Immobilisierung eines Analyt-Analogons wird von einem indirekt-kompetitiven Enzymimmunoassay gesprochen.

Die Bindung der Reagenzien (Antikörper bzw. Analyt-Analogen) an den Festphasen erfolgt durch Adsorption (hydrophobe Wechselwirkungen) oder durch kovalente Kopplung an funktionelle Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials. Ein bewährter Festphasenträger ist Polystyrol, das z.T. oberflächenbehandelt als Material für Mikrotiterplatten und Röhrchen eingesetzt wird. Statt an den Wandungen des Reaktionsgefäßes, können die Reagenzien auch an Partikeln oder Mikropartikeln ($ID < 1 \mu m$) immobilisiert werden. Der Vorteil ist die weitaus größere Oberfläche, die letztendlich eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts und damit eine Verkürzung der Inkubationszeiten ermöglicht. (Härmä *et al.*, 1999). Materialien wie Nitrocellulose, Nylon und Polyvinylidendifluorid werden als Membran bei Prozessen der Immunofiltration eingesetzt (Butler, 1996).

Für die Markierung eignet sich eine Vielzahl von Enzymen, z.B. Meerrettichperoxidase, alkalische Phosphatase oder Urease. Die Enzymaktivität wird über eine enzymatische Reaktion mit einem Substrat nachgewiesen, in deren Verlauf Produkte (z.B. Farbstoffe) gebildet werden, die letztendlich die Detektion ermöglichen (Vanderlaan *et al.*, 1988).

2.2.2.1 Analytisches Prinzip

Das Protokoll eines direkt-kompetitiven heterogenen ELISA umfaßt folgende Schritte:

- Immobilisierung
- Konkurrenz
- Trennung
- Substratreaktion
- Stoppreaktion
- Detektion

Im ersten Schritt, der **Immobilisierung**, wird im direkt-kompetitiven heterogenen ELISA der Antikörper an die Festphase gebunden. Die nicht gebundenen Anteile werden im Anschluß daran durch einen Waschschrift entfernt. In kommerziellen Test-Kits liegen die Antikörper im allgemeinen schon in gebundener Form vor.

Zur **Kompetition** wird die Probe zusammen mit dem Enzymtracer (enzymmarkiertes Analyt-Analogen) zugegeben und inkubiert. Der Analyt und der Tracer konkurrieren um die limitierte Anzahl an Antikörperbindungsstellen.

Nach einer bestimmten Inkubationszeit erfolgt die **Trennung**, d.h. die nicht durch den Antikörper gebundenen Reagenzien werden entfernt. Es schließt sich ein Waschschrift an, der für eine vollständige Entfernung des ungebundenen Materials sorgt.

In der **Substratreaktion** setzt das Enzym ein geeignetes Substrat zu einem Produkt um, welches detektiert werden kann. In vielen ELISA hat sich die Anwendung von Meerrettichperoxidase (Enzym), Wasserstoffperoxid (Substrat) und 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin (TMB) als Chromogen bewährt. Im Verlauf der Substratreaktion wird TMB zu einem blau gefärbten Produkt umgesetzt.

Die Substratreaktion wird beim Einsatz des Systems Meerrettichperoxidase/Wasserstoffperoxid durch Zugabe von Schwefelsäure **gestoppt**. Es findet ein Farbumschlag von blau nach gelb statt.

Die Lichtabsorption der Probe bei 450 nm wird photometrisch **detektiert** und gegen einen Standard ausgewertet.

Die Menge des entstehenden Farbstoffes ist dabei umgekehrt proportional zur vorhandenen Analytmenge, d.h. je kleiner die Analytkonzentration, um so mehr Farbstoff wird gebildet.

Zur Verdeutlichung des Prinzips ist in Abbildung 2 das Schema eines direkt-kompetitiven heterogenen ELISA anhand von unterschiedlichen Analytkonzentrationen dargestellt.

Ist in der Probe kein Analyt vorhanden, werden alle Antikörperbindungsstellen durch den Enzymtracer besetzt. In der Substratreaktion werden alle Moleküle des Chromogens umgesetzt, es wird maximale Färbung erhalten.

Bei einer mittleren Analytkonzentration wird ein Teil der Antikörperbindungsstellen vom Analyt und der anderer Teil vom Enzymtracer besetzt.

Liegt in der Probe eine maximale Analytkonzentration vor, werden alle Bindungsstellen des Antikörpers von Analytmolekülen besetzt. Der Enzymtracer kann nicht vom Antikörper gebunden werden, weshalb in der Substratreaktion kein Farbstoff gebildet wird.

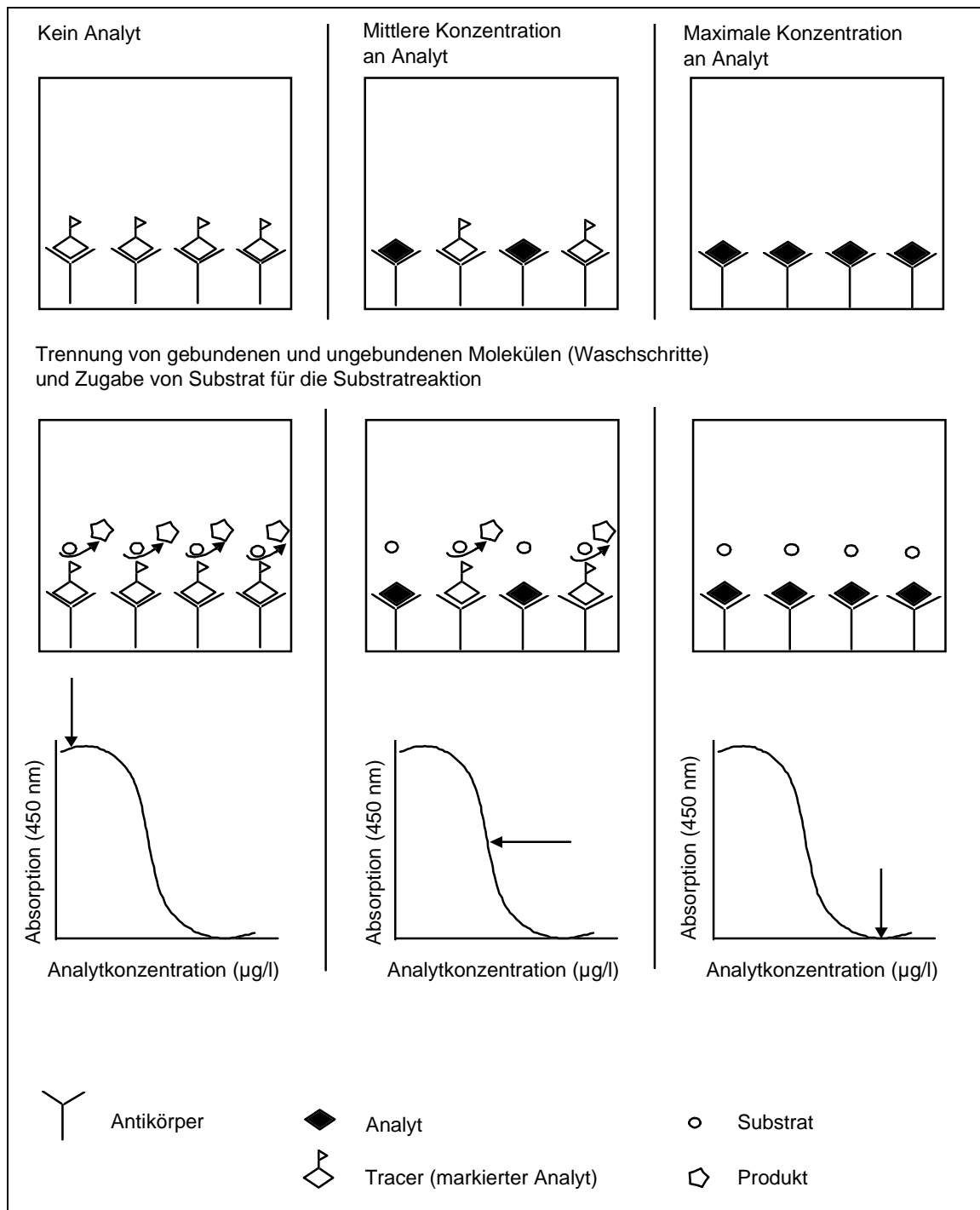


Abbildung 2: Schema des direkt-kompetitiven heterogenen ELISA

Die Auswertung der Messung erfolgt anhand einer Standardkurve, die man bei logarithmischem Auftragen der Konzentration gegen die Absorptionwerte erhält. Sie zeigt einen sigmoidalen Verlauf, der mathematisch sehr gut durch die 4-Parameter-Funktion (de Lean *et al.*, 1978; Rodbard, 1981) beschrieben wird:

$$y = \frac{A-D}{1 + \left(\frac{x}{C}\right)^B} + D$$

Gleichung 1

y	Absorption
x	Konzentration des Analyten
A	maximale Absorption, x = 0 (obere Asymptote)
B	Steigung am Mittelpunkt der Kurve
C	Konzentration am Mittelpunkt der Kurve
D	minimale Absorption, x = maximal (untere Asymptote)

Als Meßbereich eines Immunoassays wird im allgemeinen der lineare Bereich der Standardkurve verwendet. Zur Ermittlung des Meßbereiches und der Nachweisgrenze (Sensitivität) des Immunoassays werden in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben, eine Übersicht gibt (Brady, 1995). Häufig wird die Nachweisgrenze aus dem Wert bei 80% oder 90% Inhibierung berechnet oder aus der dreifachen Standardabweichung der Absorption einer Blindprobe extrapoliert.

Für die hier untersuchten kommerziellen Test-Kits wird in der Herstellerinformation der Wert bei 90% Inhibierung als Nachweisgrenze angegeben.

2.2.2.2 Kreuzreaktivitäten

Mit dem Begriff Kreuzreaktivität wird die Fähigkeit eines Antikörpers beschrieben, neben dem Hauptanalyten noch weitere Substanzen zu binden.

Ursache für dieses, insbesondere bei Antikörpern gegen niedermolekulare Verbindungen auftretende Phänomen, sind Affinitäten eines Antikörpers zu strukturell ähnlichen Verbindungen, z.B. Metaboliten des Hauptanalyten oder auch Verbindungen der gleichen Verbindungsklasse wie z.B. verschiedene PAH. Daneben treten bei polyklonalen Antikörpern Querempfindlichkeiten auf, die durch das Vorhandensein von Antikörper-Mischpopulationen bedingt sind (Hock, 1993).

Die gebräuchlichste Methode zur Ermittlung der Kreuzreaktivitäten ist die Methode von Abraham (Abraham, 1969). Danach wird aus den entsprechenden Kalibrierkurven die Konzentration von Standard (Hauptanalyt) und Kreuzreaktant am Mittelpunkt der Kurven ermittelt. Die Kreuzreaktivität wird durch das prozentuale Verhältnis der Konzentrationen angegeben (Gleichung 2):

$$\% \text{ KR} = \frac{C_s}{C_k} \times 100$$

Gleichung 2

% KR	Kreuzreaktivität
C _s	Konzentration des Standards am Testmittelpunkt
C _k	Konzentration des Kreuzreaktanten am Testmittelpunkt

Zur Bestimmung der Kreuzreaktivitäten nach dieser Methode wird der potentielle Kreuzreaktant allein untersucht. In der Praxis liegen jedoch Standard und Kreuzreaktant üblicherweise nebeneinander vor, so daß abweichende Werte auftreten können (de Lauzon *et al.*, 1973).

In vielen Fällen wird zudem eine Abhängigkeit der Kreuzreaktivität von der Konzentration des Kreuzreaktanten (meist höhere Kreuzreaktivität bei geringer Konzentration) beobachtet. Auch Temperatureinflüsse können Auswirkungen auf die Kreuzreaktivität einer Verbindung haben (Yannakou *et al.*, 1987). Äußerst komplexe Einflüsse sind zu erwarten, wenn mehrere Kreuzreaktanten nebeneinander vorliegen. Die vollständige Vorhersage der Kreuzreaktivitäten ist durch die vielschichtigen Einflußgrößen kaum möglich, verschiedene Methoden erlauben jedoch eine genauere Abschätzung als die Methode nach Abraham (Miller & Valdes, 1992).

Kreuzreaktivitäten sind nicht immer eine unerwünschte Eigenschaft, insbesondere bei der Erfassung von Substanzklassen sind sie sehr nützlich, wie z.B. Anwendungen von Immunosorbentien zur klassenselektiven Extraktion von organischen Schadstoffen zeigen (Herrera *et al.*, 1998; Pichon *et al.*, 1998). Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Entwicklung von Multianalytssystemen, die mehrere verschiedene Antikörper einsetzen und deren spezifisches Muster der Kreuzreaktivitäten für die quantitative Bestimmung von mehreren Analyten in einer Probe heranziehen (Brecht & Abuknesha, 1995; Jones *et al.*, 1997; Rubtsova *et al.*, 1998; Weller *et al.*, 1999; Winklmaier *et al.*, 1999).

2.2.2.3 Formate kommerzieller Test-Kits

Die kommerziellen Formate der kompetitiven heterogenen Enzymimmunoassays werden hauptsächlich dadurch bestimmt, an welcher Festphase die Antikörper immobilisiert werden und wie der Trennungsschritt realisiert werden soll.

Überwiegend werden Immunoassays im Mikrotiterplattenformat eingesetzt. Es handelt sich um eine Polystyrolplatte mit 96 Kavitäten, die in einer 8x12 Matrix angeordnet sind. So können bis zu 96 Proben parallel bearbeitet werden. Die große Kapazität der

Platten prädestiniert sie für den Einsatz bei Routinemessungen und bei der Entwicklung und Optimierung von Immunoassays. Um auch kleinere Probenaufkommen ohne Materialverlust bearbeiten zu können, werden in kommerziellen Test-Kits die Platten in Streifen aufgeteilt.

Für kommerzielle Test-Kits hat sich neben den Mikrotiterplatten der Einsatz von Röhrchen bewährt. Die Reaktion wird in Polystyrolröhrchen durchgeführt, an deren Innenwand die Antikörper immobilisiert sind. Statt an der Gefäßwand können die Antikörper auch an Magnetpartikeln immobilisiert werden. Im Trennschritt wird der Antikörper-Antigen-Komplex, den die Partikel tragen, durch magnetische Anziehung zurückgehalten, während das ungebundene Material entfernt wird.

Ein weiteres Format setzt ein Filtrationsgefäß ein und beruht auf dem Prinzip der Immunofiltration. Die Reaktion findet auf einer Membran statt. Die an Latexpartikeln immobilisierten Antikörper bzw. der gebildete Antikörper-Antigen-Komplex werden von der Membran zurückgehalten, die nur für die ungebundenen Reagenzien durchlässig ist. Die Trennung wird durch ein saugfähiges Material unterhalb der Membran beschleunigt.

In kommerziellen Test-Kits sind überwiegend die vorgestellten Formate verbreitet. Daneben werden neue Verfahren, wie z.B. Dipsticks (Heiss *et al.*, 1999; Mosiello *et al.*, 1998) oder Teststreifen (Taylor *et al.*, 1999) entwickelt, die eine noch schnellere und einfachere Anwendung insbesondere bei Untersuchungen vor Ort erlauben.

2.2.3 Immunoassays in der Umweltanalytik

Immunochemische Methoden -insbesondere Immunoassays- sind in der Biochemie, Endokrinologie und klinischen Chemie seit langer Zeit etabliert. In diesen Bereichen sind sie in ihrer Entwicklung soweit ausgereift, daß sogar die Anwendung durch Laien, wie der Schwangerschaftstest zeigt, völlig unproblematisch ist (Vanderlaan *et al.*, 1988).

Die vielfältigen Möglichkeiten und das große Potential für Anwendungen in der Umweltanalytik wurde dagegen erst Ende der 80er Jahre erkannt (Cheung *et al.*, 1988). Anfangs stand bei der Entwicklung von immunochemischen Methoden für den Umweltbereich die Analytik von Pestiziden in Trinkwasser im Vordergrund (Hammock *et al.*, 1987).

Mit zunehmender Verfügbarkeit von geeigneten Antikörpern, wurden Immunoassays für ein immer breiteres Spektrum von umweltrelevanten Verbindungen wie polychlorierte Biphenyle, Nitroaromaten, PAH, Dioxine in verschiedenen Matrices

entwickelt (Chuang *et al.*, 1998; Dosch *et al.*, 1998; Fröschl *et al.*, 1998; Li *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1997; Zühlke *et al.*, 1998).

Die hervorragenden Eigenschaften von Immunoassays, wie hohe Selektivität und Sensitivität, sowie die relativ kurzen Analysezeiten und die Eignung bei der Bearbeitung großer Probenaufkommen führten zu Beginn des letzten Jahrzehnts zu sehr optimistischen Erwartungen (Weller, 1997). In der Tat sind Immunoassays in einigen Gebieten eine sehr sinnvolle Ergänzung und bei speziellen Anwendungen eine Alternative zu klassischen Methoden:

- Bei hohem Probenaufkommen, wie es z.B. Monitoringprogramme mit sich bringen, ist der Einsatz von Immunoassays eine kostensparende Alternative (van Emon & Lopez-Avila, 1992).
- Im Biomonitoring eingesetzt, können Immunoassays die herkömmliche z.T. sehr aufwendige Probenvorbereitung und Anreicherung der Proben reduzieren oder sogar vermeiden (Knopp, 1995).
- Die hohe Sensitivität erlaubt z.B. den Einsatz in der Trinkwasseranalytik (Krämer, 1998).
- Immunoassays können zur Analyse von polaren oder ionischen Verbindungen eingesetzt werden, deren Bestimmung mit klassischen Methoden wie Gaschromatographie (GC) oder Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) oft schwierig ist (Aga & Thurman, 1997).
- Der geringe apparative Aufwand ermöglicht die einfache Adaption für Feldanwendungen, wie die Erfassung und Bewertung von Altlasten. In diesem Bereich bilden die Immunoassays als schnelle Screeningmethode eine sinnvolle Ergänzung zur konventionellen Analytik (Carter, 1992).

Ungeachtet der Vielseitigkeit der Immunoassays und der beachtlichen Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet ist die Akzeptanz von seiten der Analytiker eher zögerlich. Die Ursachen dafür sind sicherlich z.T. die Limitationen der Methode selbst.

Die klassischen Immunoassays ermöglichen nur die Erfassung einer Verbindung oder eines Summenparameters für eine Verbindungsklasse. Bedingt durch die praktisch unvermeidbaren Kreuzreaktivitäten der Antikörper ist eine sichere Identifizierung und Quantifizierung der Analyten zudem häufig nicht möglich (Sherry, 1997).

Eine Lösung dieser Probleme können die bereits erwähnten Multianalysysteme bieten, die verschiedene Antikörper in einem Assay integrieren. Moderne Verfahren, wie die

Herstellung rekombinanter Antikörper, eröffnen zudem die Aussicht auf Antikörper, die entsprechend ihrer Anwendung maßgeschneidert werden können.

Ein weitverbreitetes Mißverständnis im Zusammenhang mit dem Einsatz von Immunoassays, ist die anfänglich häufig propagierte Anwendung durch Laien. Mit dem bisherigen Entwicklungsstand der Immunoassays im Umweltbereich trifft das bestenfalls auf die praktische Ausführung zu, die Interpretation der Ergebnisse aber verlangt in jedem Fall immunochemische Vorkenntnisse. Diese Tatsache wurde vielfach ignoriert, was dazu führte, daß die Leistungsfähigkeit der Methode in Frage gestellt wurde (Aga & Thurman, 1997).

Die lange Zeit vernachlässigte Aufstellung von klar definierten Bewertungskriterien und von Qualitätsstandards für Immunoassays führt zu einer weiteren Verunsicherung der Anwender. Die US EPA leistet seit vielen Jahren in dieser Hinsicht Pionierarbeit, indem sie Qualitätskriterien für Immunoassays erarbeitet und die Validierung von Test-Kits durchführt. Die Entwicklung zuverlässiger Anwendungen wird in mehreren staatlichen Programmen gefördert (van Emon & Gerlach, 1995; van Emon & Gerlach, 1998).

In Deutschland und Europa werden diese Wege seit kurzer Zeit verstärkt beschritten, wie unter anderem die staatliche Förderung von Arbeiten wie der vorliegenden zeigt. Zudem werden vom Deutschen Institut für Normung (DIN) Anstrengungen unternommen, die Richtlinien für die Anwendung von Immunoassays zu fundieren (DIN V 38415-2, 1995).

Auch die Zahl von Evaluierungs- und Validierungsstudien in der internationalen Literatur zeigt, daß neben der Entwicklung von Immunoassays die Qualitätssicherung zunehmend an Bedeutung gewinnt (Gerlach & van Emon, 1997; Nunes *et al.*, 1998; Pullen *et al.*, 1997; Rejeb *et al.*, 1998; Waters *et al.*, 1997).

2.3 Validierung in der chemischen Analytik

Die Qualitätsanforderungen in der chemischen Analytik sind in den letzten Jahrzehnten stark gestiegen. Viele Maßnahmen wurden aus dem pharmazeutischen Bereich adaptiert, da hier vom Gesetzgeber schon seit langem sehr strenge Normen (GMP, Good Manufacturing Practice) vorgegeben sind (Hansen & Schneider, 1998).

Ein Schwerpunkt der Qualitätssicherung in der Analytik ist die Validierung der eingesetzten Methoden. Unter Validierung versteht man ganz allgemein die Sicherstellung, daß ein Analyseverfahren reproduzierbare und verlässliche Resultate liefert, die für den beabsichtigten Einsatzbereich genau genug sind (Otto, 1995). Die

Validierung stellt einen von formalen Kriterien (z.B. Akkreditierung eines Labors) unabhängigen Qualifikationsnachweis eines analytischen Verfahrens dar.

Die Vorgehensweise bei der Validierung ist von verschiedenen Faktoren abhängig und bisher noch nicht allgemeingültig definiert. Der Umfang der Validierung ist dabei eng mit dem Zweck bzw. dem Anspruch an das Verfahren verknüpft (Kromidas, 1998). So wird beispielsweise die Validierung eines Screeningverfahrens anders angelegt sein, als die Validierung eines analytischen Verfahrens in der Spurenanalytik.

Die Validierung unterteilt sich in die Grundvalidierung (produktspezifische Validierung) und die zweckspezifische Validierung, die eine Ergänzung der Grundvalidierung darstellt (Kromidas *et al.*, 1995).

Durch die Validierung von analytischen Verfahren wird ein Qualitätsstandard erreicht, der die Vergleichbarkeit von Analysedaten verbessert und der besonders beim Einsatz neuer Verfahren bzw. bei der Übernahme von Verfahren von entscheidender Bedeutung für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist.

2.3.1 Grundelemente der Validierung

Für den Begriff Validierung existieren vielfältige Definitionen, die jedoch im grundsätzlichen Konzept eine gute Übereinstimmung zeigen (Wegscheider, 1994).

Als Grundelemente einer Validierung lassen sich folgende Kriterien aufzeigen:

- Genauigkeit (Richtigkeit/Präzision)
- Selektivität/Spezifität
- Robustheit
- Nachweis-/Bestimmungsgrenze
- Linearität
- Wiederfindungsrate

Die Inhalte der angeführten Kriterien werden im folgenden erklärt. Für die Validierung von immunochemischen Screeningmethoden werden diese Kriterien in Kapitel 2.3.2. spezifiziert.

Genauigkeit

Die Genauigkeit ist eine qualitative Bezeichnung für das Ausmaß der Annäherung von Analyseergebnissen an den Bezugswert, wobei dieser je nach Festlegung oder Vereinbarung der wahre, der richtige oder der Erwartungswert sein kann (DIN 55350, 1987). Unter dem Begriff Genauigkeit sind die Richtigkeit und Präzision der

Analysenergebnisse, d.h. der Einfluß systematischer und zufälliger Fehler zusammengefaßt.

Die Richtigkeit ist ein Maß für die Abweichung des Meßwertes vom Bezugswert aufgrund eines systematischen Fehlers (Funk *et al.*, 1992).

Das Kriterium Präzision untergliedert sich in die Methodenpräzision und die Meßpräzision. Durch Ermittlung der Methodenpräzision werden Aussagen über die zufällige Streuung der Analysenergebnisse getroffen, die sich auf die mehrfache Durchführung der gesamten Analyse beziehen. Die Meßpräzision bezieht sich dagegen auf die Mehrfachanalyse einer Probe und ermöglicht Aussagen über die Schwankungen, die durch das Analysengerät verursacht werden (Kromidas *et al.*, 1995).

Die Präzision einer Messung wird in Form der Standardabweichung der Meßergebnisse ausgedrückt. Dabei wird zwischen Untersuchungen unter Wiederhol- und Vergleichsbedingungen unterschieden. Unter Wiederholbedingungen werden allgemein laborinterne Untersuchungen (ein Gerät, ein Prüfer usw.) verstanden, während Vergleichsbedingungen vorliegen, wenn die Untersuchung in verschiedenen Labors, mit verschiedenen Prüfern/Geräten erfolgt (DIN 58936, 1989).

Selektivität

Die Selektivität beschreibt die Fähigkeit einer Methode die Zielsubstanz(en) in den zu analysierenden Matrices ohne Störung durch andere in der Matrix vorliegende Komponenten zu bestimmen. Häufig werden die Begriffe Selektivität und Spezifität synonym verwendet, wobei jedoch die Spezifität grundsätzlich als höchste Form der Selektivität anzusehen ist. Das heißt, eine Methode wird nur dann als spezifisch bezeichnet, wenn sie für einen Analyten oder eine Gruppe von Analyten uneingeschränkt selektiv ist (Persson & Vessman, 1998). Im folgenden wird demnach nur der Begriff Selektivität gebraucht.

Robustheit

Ein Kriterium, das gerade in der Routineanalytik immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist die Robustheit. Die Robustheit einer Methode zeigt sich in ihrer Toleranz gegenüber kleineren Schwankungen innerhalb des Verfahrensablaufes. Eine Methode ist robust, wenn durch Änderungen der Testbedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert) das Endergebnis nicht oder nur unwesentlich verfälscht wird (Huber, 1998).

Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze von Verfahren ist insbesondere in der Spurenanalytik von großer Bedeutung.

Als Nachweisgrenze gilt die kleinste noch qualitativ erfaßbare und als Bestimmungsgrenze die kleinste quantitative erfaßbare Konzentration des Analyten. In der (DIN 32645, 1994) werden zur Ermittlung dieser Verfahrenskenngrößen die Leerwertmethode und die Kalibriergeradenmethode vorgeschlagen. In der Praxis sind jedoch auch abgewandelte oder vereinfachte Methoden gebräuchlich.

Linearität

Eine analytische Methode ist in einem Konzentrationsbereich linear, wenn das Meßsignal direkt oder in einem definierten mathematischen Zusammenhang der Analytkonzentration proportional ist (Huber, 1998). In diesem Zusammenhang läßt sich der Arbeitsbereich einer Methode ermitteln. Das ist der Bereich zwischen der niedrigsten und höchsten Konzentration des Analyten, für den die geforderte Präzision und Richtigkeit bewiesen wurde.

Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate gibt Aufschluß über mögliche Verluste an Analyten bei der Aufarbeitung der Proben (z.B. Extraktion). Dabei werden idealerweise einer Realprobe im Aufstockverfahren steigende Mengen an Analyt zugesetzt und die wiedergefundene mit der eingesetzten Menge verglichen (Wegscheider, 1994).

2.3.2 Erarbeitung eines Konzeptes zur Validierung von Immunoassay Test-Kits

Das Konzept zur Validierung der ausgewählten Immunoassay Test-Kits wird unter zwei wesentlichen Aspekten entwickelt und orientiert sich an den Vorgaben der US EPA (Lesnik, 1994). So sind die prinzipiellen Kriterien, die bei der Validierung von konventionellen Analyseverfahren überprüft werden, unter Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften von immunochemischen Methoden zu adaptieren. Dabei können die Akzeptanzgrenzen weiter gefaßt werden, da es sich um Methoden für Screeningzwecke handelt, die nicht in vollem Umfang den hohen Ansprüchen eines quantitativen Verfahrens genügen müssen. Bei Screeningmethoden soll die korrekte Erkennung der An- bzw. Abwesenheit der Zielsubstanz(en) an einem vorgegebenen Leitwert gewährleistet sein, die quantitative Bestimmung dagegen ist nicht zwingend notwendig (Lesnik, 1995). In Tabelle 4 sind die Validierungskriterien dieses Konzeptes den entsprechenden Kriterien für konventionelle Methoden gegenübergestellt.

Tabelle 4: Validierungskriterien in der konventionellen und immunochemischen Analytik

Konventionelle Methoden	Immunoassays für Screeningzwecke
Genauigkeit	
Richtigkeit	Anteil an Falschanalysen (Überbefunde/Unterbefunde), Verhältnis Testergebnis/Bezugswert (Responsefaktor, RF) bei halbquantitativen Tests
Präzision	
Wiederholbedingungen	Intra-Assay-Präzision (innerhalb einer Testreihe)
Vergleichsbedingungen	Inter-Assay-Präzision (zwischen den Testreihen und Chargen)
Selektivität	Kreuzreaktivitäten, Matrixeffekte
Robustheit	Temperatur
Nachweis- /Bestimmungsgrenze	Testbereich
Wiederfindungsrate	Extraktionseffizienz

Die Bewertungskriterien können, wenn allein qualitative Ergebnisse vorliegen, nur bedingt mit statistischen Größen (Standardabweichung, Variationskoeffizient) erfaßt werden. Als Maß für die Tauglichkeit eignet sich deshalb der Anteil an Falschanalysen. Neben diesen Voraussetzungen sind bei immunochemischen Methoden die Kreuzreaktivitäten zu berücksichtigen. Die Analogie zu konventionellen Methoden ist dabei in den Untersuchungen zu Selektivität zu sehen.

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nachzuweisen, wird die Validierung von Immunoassays in bezug zu einer quantitativen Referenzmethode (HPLC) durchgeführt.

Die Validierung wird in zwei Phasen unterteilt. Am Beginn steht die produktspezifische Phase, in der die Grundvalidierung durchgeführt wird. Da es sich um bereits kommerziell verfügbare Test-Kits handelt und strukturelle Veränderungen am vorgegebenen Produkt nicht Ziel der Arbeit sind, werden die Untersuchungen streng nach Herstellerangaben durchgeführt. Einige Kriterien wie z.B. Nachweisgrenze, Linearität sind vom Hersteller vorgegeben und werden nicht explizit neu ermittelt, sondern auf ihre Gültigkeit hin überprüft. Als zusätzliche Aspekte, die nicht im eigentlichen Sinne Validierungskriterien darstellen, werden die Extraktionseffizienz und die Anwenderfreundlichkeit bewertet.

Im zweiten Teil, der zweckspezifischen Validierung wird die Eignung der Test-Kits für den Feldeinsatz und an Realproben überprüft.

2.3.2.1 Produktspezifische Validierung

Eine Übersicht der produktspezifischen Phase gibt Abbildung 3. In dieser ersten Phase der Validierung ist die grundsätzliche Leistungsfähigkeit Ziel der Untersuchungen der Test-Kits. Die speziellen Eigenschaften der Test-Kits (z.B. Testbereich) werden bei der Planung der Untersuchungen berücksichtigt. In der produktspezifischen Phase wird also überprüft, inwiefern das reale Potential der Test-Kits mit den Herstellerangaben übereinstimmt. Für jedes Kriterium wird ein spezieller Versuchsplan entwickelt, um mit minimalen Versuchszahlen die betreffenden Fragestellungen detailliert zu klären.

Genauigkeit:

Wie in konventionellen Analyseverfahren werden auch im Immunoassay die Ergebnisse von systematischen und zufälligen Fehler beeinflusst. Die Richtigkeit und Präzision, d.h. die systematischen und zufälligen Fehler der Methode an sich unter Eliminierung der Einflußfaktoren Extraktion und Matrix, wird anhand von Standardlösungen untersucht. Daneben wird die Richtigkeit und Präzision (nur bei halbquantitativen Test-Kits) auch in allen weiteren Untersuchungen für das gesamte Testverfahren einschließlich der Probenvorbereitung bewertet.

Die Bewertung der **Richtigkeit** der Ergebnisse muß für Immunoassay Test-Kits zwei Aspekte berücksichtigen. Einerseits ist der „richtige“ Wert (Konzentration der Standardlösung oder Ergebnis der Referenzanalyse) ein Kriterium. Andererseits ist die Richtigkeit in bezug auf die Kreuzreaktivitäten des Immunoassays zu sehen, besonders dann, wenn mit dem Immunoassay ein Summenparameter, also eine Gruppe von strukturverwandten Verbindungen, analysiert werden soll. Bei der Bestimmung einer Gruppe von Analyten, wird theoretisch immer nur eine Verbindung vom Antikörper vollständig erfaßt, wobei es sich im allgemeinen um die Verbindung mit der höchsten Kreuzreaktivität handelt. Die übrigen strukturverwandten Verbindungen werden dagegen in einem geringeren Maße erfaßt, so daß, wenn mehrere kreuzreagierende Verbindungen vorliegen, insgesamt vom Test nur ein Ergebnis erhalten werden kann, welches kleiner ist als die eingesetzte Summenkonzentration. Solche Abweichungen vom „richtigen“ Wert sind demnach nicht als fehlerhafte Messung zu bewerten, sie sind der Methode immanent.

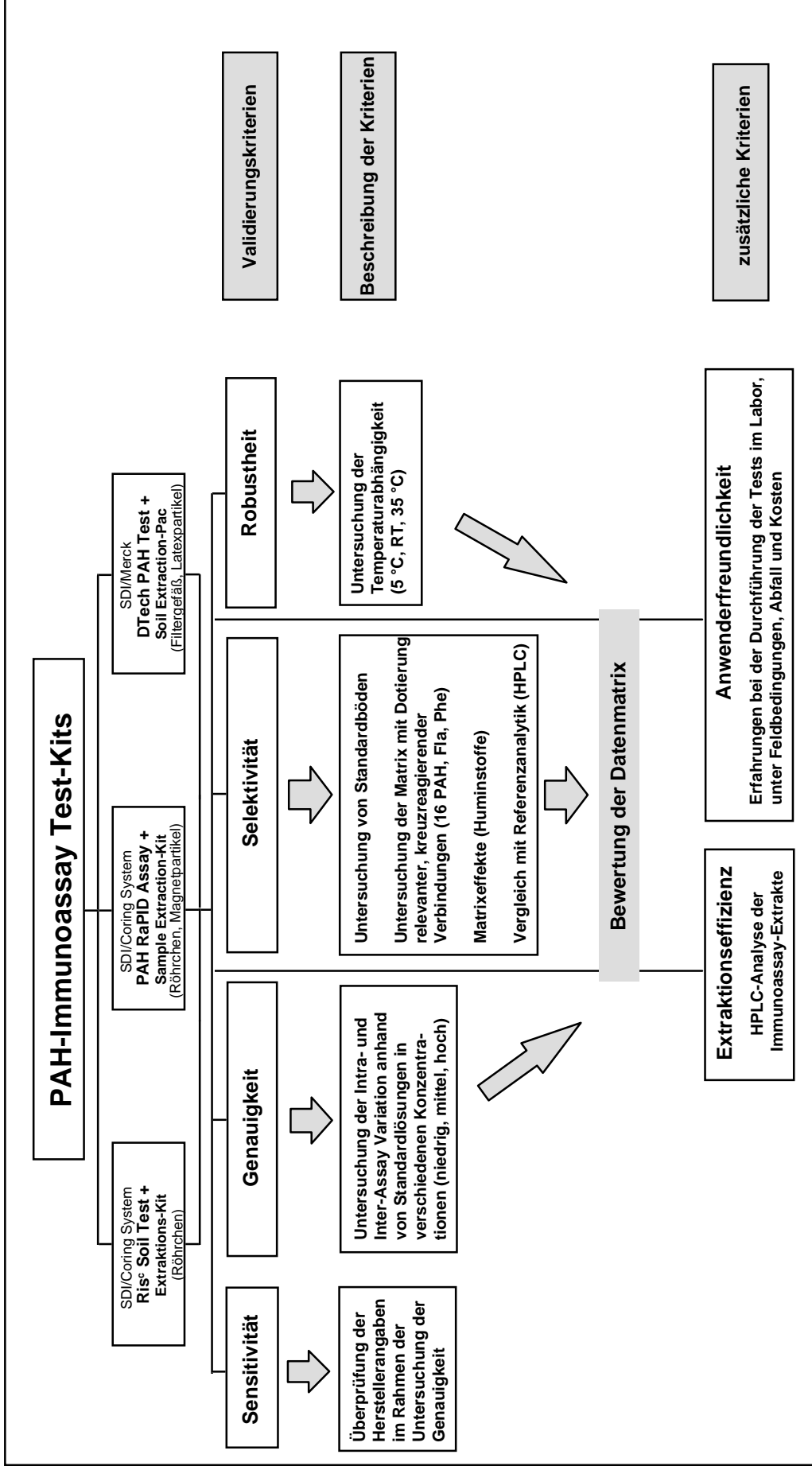


Abbildung 3: Übersicht der produktspezifischen Validierung

Mit Hilfe der Kreuzreaktivitäten und der einzelnen PAH-Konzentrationen in der Probe kann abgeschätzt werden, wie hoch der Anteil an der Summenkonzentration ist, den der Test theoretisch erfassen kann (Gleichung 3).

$$IA_{\text{kalk.}} = \frac{\sum c_{\text{PAH}} \times KR_{\text{PAH}}}{\sum \text{PAH}} \times 100 \quad \text{Gleichung 3}$$

$IA_{\text{kalk.}}$	theoretisch im Test erfaßter Anteil [%] des Bezugswertes
c_{PAH}	Konzentration der einzelnen PAH (Referenzanalyse, bzw. Konzentration in der Standardlösung)
KR	Kreuzreaktivität der einzelnen PAH, dimensionslos
$\sum \text{PAH}$	entsprechend Referenzanalyse (Bodenproben) bzw. Konzentration der Standardlösung

Die Richtigkeit der Ergebnisse der halbquantitativen Test-Kits kann durch einen Responsefaktor (Waters *et al.*, 1997) beschrieben werden, der das Verhältnis des immunochemischen Testergebnisses zum jeweiligen Bezugswert angibt (Gleichung 4). Als Bezugswert gilt sofern Bodenproben untersucht werden, das Ergebnis der Referenzanalyse oder der chromatographisch bestimmte Gehalt der im Test eingesetzten Extrakte. Werden Standardlösungen untersucht, dann ist der Bezugswert die Nominalkonzentration des Standardlösung.

$$RF = \frac{\text{Testergebnis}}{\text{Bezugswert}} \quad \text{Gleichung 4}$$

RF	Responsefaktor
Testergebnis:	immunochemische Analyse
Bezugswert:	Referenzanalyse, HPLC-Analyse der Testextrakte oder Standardkonzentration

Für Screeningmethoden wird zudem zur Bewertung der Richtigkeit der Anteil an Falschanalysen ermittelt. Häufig werden Anteile an falsch-positiven und falsch-negativen Ergebnissen bewertet.

Die zulässigen Anteile an Falschanalysen ergeben sich aus wirtschaftlichen Überlegungen, da Screeningmethoden insbesondere aus Gründen der Kosten- und Zeitreduktion als Ergänzung zur konventionellen Analytik eingesetzt werden sollen. Grundsätzlich sollte jede Probe, in der die Zielsubstanz nachgewiesen wurde und 5 bis 20% der übrigen Proben mit einer Referenzmethode analysiert werden. Werden mit einer Screeningmethode überproportional viele falsch-positive Ergebnisse erhalten, so erhöht sich die Zahl der Referenzanalysen unnötig und der kosten- und zeitsparende

Effekt geht verloren. Werden dagegen zu hohe Anteile an falsch-negativen Ergebnissen erhalten, so besteht die Möglichkeit, daß beispielsweise bei der Altlastenerkundung Kontaminationsherde übersehen werden. Die daraus entstehenden Konsequenzen können erheblich sein (Gefährdung des Menschen, Haftung). Eine Screeningmethode sollte im Idealfall nicht mehr als 10% falsch-positive und keine falsch-negativen Ergebnisse liefern. Anteile an falsch-positiven bzw. falsch-negativen Ergebnissen bis zu 25% bzw. 5% können toleriert werden (Lesnik, 1994); bei Überschreitung dieser Anteile muß jedoch die Wirtschaftlichkeit bzw. Zuverlässigkeit der Methode in Frage gestellt werden.

Die Definition¹ der Begriffe (falsch-positiv bzw. falsch negativ) bezieht sich jedoch auf Untersuchungen an der Nachweisgrenze, während hier im allgemeinen Konzentrationen weit oberhalb der Nachweisgrenze untersucht wurden. Deshalb und im Hinblick auf die qualitativen Test-Kits, die ohnehin nur Bereichseinteilungen vornehmen, erschien die Unterteilung der Falschanalysen in Über- bzw. Unterbefunde zweckmäßiger. Für qualitative Test-Kits wird dann ein Über- bzw. Unterbefund erhalten, wenn die Einteilung in einen Bereich erfolgt, der oberhalb bzw. unterhalb des Bezugswertes liegt. Für halbquantitative Test-Kits werden Ergebnisse, die einen Responsefaktor >1 zeigen, als Überbefund gekennzeichnet. Wird ein Responsefaktor <1 erhalten, so wird das Testergebnis als Unterbefund bewertet.

Für die **Präzision** werden bei der Validierung von Immunoassays wie bei konventionellen Verfahren Wiederhol- und Vergleichsbedingungen unterschieden, d.h. es wird die Intra- und Inter-Assay-Präzision untersucht.

Unter der Intra-Assay-Präzision wird die Präzision innerhalb einer Meßreihe verstanden, d.h. bei Messungen unter Wiederholbedingungen.

Messungen unter Vergleichsbedingungen (Inter-Assay) im engeren Sinne liegen dann vor, wenn Meßreihen untereinander verglichen werden, auch wenn sie mit einem Test-Kit derselben Charge vorgenommen werden. Die Präzision der Messungen über mehrere Chargen wird durch die Inter-Assay-Präzision beschrieben. In diesem Fall handelt es sich um Messungen unter Vergleichsbedingungen im weiteren Sinne, da zusätzlich zu Messungen an verschiedenen Tagen auch unterschiedliche Chargen vorliegen (Grotjan & Keel, 1996).

¹Ein Ergebnis ist falsch-positiv, wenn bei einer Konzentration, die der Hälfte der Nachweisgrenze entspricht, ein Signal erhalten wird. Falsch-negativ ist ein Ergebnis, wenn bei einer Konzentration, die dem Zweifachen der Nachweisgrenze entspricht, kein Signal erhalten wird (Lesnik, 1994).

Selektivität

Die Selektivität von Immunoassays wird einerseits durch die Kreuzreaktivitäten der Antikörper bestimmt. Andererseits sind, wie bei konventionellen Methoden auch, Einflüsse durch die Matrix möglich.

Im Bereich der immunochemischen Methoden werden häufig die Begriffe „monospezifisch“ bzw. „gruppenspezifisch“ gebraucht. Genau genommen sind darunter jedoch hochselektive (für eine einzelne Substanz) bzw. gruppenselektive (für eine Substanzklasse) Methoden zu verstehen. Da auch ein hochselektiver Immunoassay im allgemeinen Kreuzreaktivitäten zu anderen Verbindungen aufweisen wird; bzw. bei einem gruppenselektiven Test nicht für alle Verbindungen die gleichen Kreuzreaktivitäten vorliegen, handelt es sich zumindest für den Bereich der Umweltanalytik jedoch um Idealfälle.

Die Untersuchungen zur Selektivität werden anhand von kreuzreagierenden Verbindungen in der Mischung und als Einzelsubstanzen durchgeführt. Der Einfluß der Matrix wird mit Standardböden und in Gegenwart verschiedener Huminsäurekonzentrationen geprüft.

Robustheit

Die Durchführung der Test-Kits erfolgt immer entsprechend der Vorschriften des Herstellers. Damit sind Schwankungen von Einflußgrößen, wie z.B. pH-Wert oder Lösungsmittelgehalt in der Probe, die bei immunochemischen Methoden von Bedeutung sein können, praktisch ausgeschlossen. Große Bedeutung kommt jedoch der Temperaturstabilität zu, insbesondere in Hinsicht auf den angestrebten Einsatz bei Messungen direkt vor Ort. Demzufolge wird die Robustheit der Methode gegenüber Temperaturschwankungen untersucht.

Sensitivität

Die Sensitivität (Nachweisgrenze) eines Immunoassays wird als die Analytmenge verstanden, die erforderlich ist, um eine Signaländerung zu erzeugen, die signifikant von dem Signal verschieden ist, das in Abwesenheit des Analyten (Negativkontrolle) erhalten wird. In den folgenden Untersuchungen wird die Nachweisgrenze der Test-Kits nicht neu ermittelt, die Gültigkeit der Herstellerangaben wird im Rahmen der Untersuchung zum Kriterium Genauigkeit überprüft.

Extraktionseffizienz

Bei den zu validierenden Test-Kits handelt es sich um Screeningmethoden, die nicht den Anspruch auf vollständig quantitative Ergebnisse erheben. Um einen

unkomplizierten und zeitsparenden Feldeinsatz zu ermöglichen, wird eine vereinfachte Extraktionsmethode eingesetzt. Im Zuge der Validierung soll festgestellt werden, ob die Extraktionseffizienz der Test-Kits ausreichend ist. Grundsätzlich muß dabei die Extraktionseffizienz nicht der Referenzmethode entsprechen, es genügt, wenn beide Methoden korrelierbar sind (Lesnik, 1994).

Anwenderfreundlichkeit

Unter dem Aspekt der Anwenderfreundlichkeit wird der Informationsgehalt der Testvorschriften und die Ausführlichkeit der Arbeitsanleitung sowie die allgemeine Handhabung zusammengefaßt. Weiterhin werden die Kosten, der Zeitbedarf und der entstehende Abfall bilanziert.

Die Anwenderfreundlichkeit ist nicht den grundlegenden Validierungskriterien zuzuordnen. Bezug nehmend auf die Zielsetzung dieser Arbeit, die neben der Validierung der Test-Kits auch einen Beitrag zur Etablierung von Immunoassays in der Umweltanalytik leisten soll, kommt der Anwenderfreundlichkeit jedoch eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zu.

2.3.2.2 Zweckspezifische Validierung

Die zweckspezifische Validierung soll die Eignung der Test-Kits durch Untersuchungen an Realproben von Sanierungsgebieten nachweisen. Zur Überprüfung der Feldtauglichkeit werden Untersuchungen vor Ort vorgenommen. Eine Übersicht der zweckspezifischen Validierung ist in Abbildung 4 dargestellt.

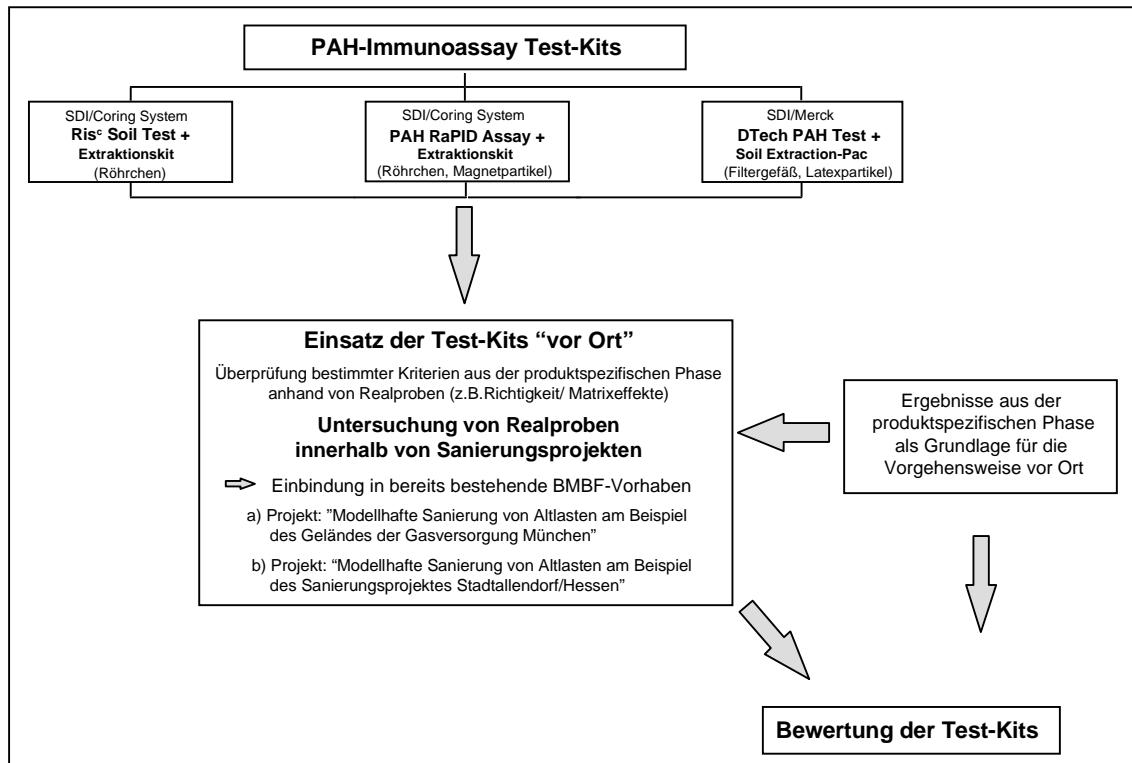


Abbildung 4: Übersicht der zweckspezifischen Validierung

Bei dieser Untersuchung steht vor allem die Richtigkeit der Ergebnisse im Vordergrund. Die US EPA fordert die Überprüfung der Testergebnisse anhand einer geeigneten Referenzmethode (Lesnik, 1994). Gerade in Realproben sind jedoch Inhomogenitäten in der Probenmatrix häufig unvermeidbar. Um die Abweichungen, die durch Inhomogenitäten verursacht werden, beurteilen zu können, werden neben der Referenzanalyse (HPLC) der Proben alle Extrakte, die in den Test-Kits eingesetzt werden, chromatographisch analysiert. Damit kann einerseits die Extraktionseffizienz untersucht werden, andererseits lassen sich Fehler, die unter Umständen durch eine inhomogene Probe verursacht sind, aufdecken. Die Responsefaktoren der Testergebnisse werden dann auch in bezug auf den chromatographisch bestimmten Gehalt der Testextrakte ermittelt.

2.3.2.3 Grundlagen zur vergleichenden Betrachtung der Test-Kits

Soll die Leistungsfähigkeit der Test-Kits untereinander verglichen werden, so ergibt sich durch die völlig unterschiedlichen Rahmenbedingungen (Testbereich, quantitativer oder qualitativer Test usw.) und durch das Fehlen von allgemeingültigen Spezifikationsgrenzen für Immunoassays ein prinzipielles Problem.

Um einen Vergleich der Test-Kits untereinander zu ermöglichen, wurde in Zusammenarbeit mit Dr. S. Schömer (Klinkner & Partner GmbH, Saarbrücken) ein

allgemeines Bewertungssystem erarbeitet, daß als Lösungsansatz die Bewertung des Risikos für Falschanalysen als testübergreifendes Kriterium wählt (Schömer, 1999).

Das Risiko für Falschanalysen ergibt sich aus einer Abschätzung des Vertrauensbereichs für falsche Ergebnisse auf Grundlage der in den produktspezifischen Untersuchungen ermittelten Daten. Die Ergebnisse werden dann als richtig bewertet, wenn die tatsächlich dotierte Stoffmenge unter Berücksichtigung der jeweiligen Präzision der Messung gefunden wird. Im Verlauf der Zusammenfassung der Daten werden Homogenitätsprüfungen der Meßwerte, Mittelwerte und Standardabweichungen von Meßreihen durchgeführt, um Unterschiede in Richtigkeit und/oder Präzision hinsichtlich systematischer oder zufälliger Abweichungen zu beurteilen.

Liegt allgemein das Risiko für Falschanalysen über 50%, so werden signifikante Einflüsse durch veränderte Parameter (Konzentration, Matrix) zu erwarten sein. Die Zuverlässigkeit der Testergebnisse ist in diesen Fällen nicht gegeben.

3 Experimenteller Teil

3.1 Immunoassay Test-Kits

Zum Projektbeginn waren auf dem deutschen Markt fünf Immunoassay Test-Kits für die Substanzklasse der PAH verfügbar (Tabelle 5). Der Vertrieb des EnviroGard Tests (Millipore) wurde Anfang des Jahres 1997 eingestellt. Der Carcinogenic PAH RaPID Assay (Ohmicron) wurde in die Validierungsstudie nicht aufgenommen, da der Test vorwiegend für die Erkennung von karzinogenen PAH und nicht der 16 EPA PAH geeignet ist.

Tabelle 5: Kommerzielle PAH-Immunoassays, Hersteller und deutsche Vertriebsfirmen

Test-Kit	Hersteller (Stand 1996)	Vertrieb in Deutschland
Ris ^c Soil Test	EnSys Inc.	Coring System GmbH
EnviroGard PAH Test	Millipore Corporation	eingestellt
PAH RaPID Assay	Ohmicron Technology Inc.	Coring System GmbH
Carcinogenic PAH RaPID Assay	Ohmicron Technology Inc.	Coring System GmbH
DTech PAH Test	Strategic Diagnostics Inc.	Merck*

*bis zur Einstellung der Produktion 1999

Die Validierung wurde demgemäß für die drei folgenden Test-Kits durchgeführt:

- **Ris^c Soil Test**
- **PAH RaPID Assay**
- **DTech PAH Test**

Der Ris^c Soil Test wurde bereits von der US EPA validiert und wird unter der EPA Methode 4035 geführt.

Im Zeitraum dieser Arbeit kam es zu verschiedenen strukturellen Veränderungen innerhalb der Herstellerfirmen, die bis zum heutigen Zeitpunkt zu einer Übernahme der gesamten Produktpalette an PAH-Immunoassays durch Strategic Diagnostics Inc. (SDI) führten. Im Anschluß an die Übernahme durch SDI wurde Anfang 1999 die Produktion der DTech-Produktlinie für alle Analyten eingestellt, so daß ein Teil der Untersuchungen für den DTech PAH Test nicht durchgeführt werden konnte. Weiterhin

wurde für die verbleibenden PAH Test-Kits Ris[©] Soil Test und PAH RaPID Assay ein gemeinsames Extraktionskit entwickelt.

3.1.1 Spezifikationen und Kreuzreaktivitäten der Test-Kits

Die ausgewählten Test-Kits folgen ohne Ausnahme dem Prinzip eines direkt-kompetitiven heterogenen ELISA. Bestimmt durch die Wahl der Antikörper und des prinzipiellen Aufbaus ergeben sich jedoch unterschiedliche Spezifikationen, die in Tabelle 6 aufgezeigt sind.

Tabelle 6: Spezifikationen der Test-Kits

	Ris [©] Soil Test	PAH RaPID Assay	DTech PAH Test
Antikörper (Ak)	monoklonal	polyklonal	polyklonal ^a
Festphasenträger der Ak	Polystyrol-Röhrchen	Magnetpartikel	Latexpartikel
Reaktionsgefäß	Röhrchen	Röhrchen	Filtrationsgefäß
Testbereich (Boden)	1, 10, 100 ppm ^{b)}	0.2-5 ppm	0.6-25 ppm
Standard	Phenanthren	Phenanthren	Phenanthren, Pyren, Fluoranthren
Probenmenge	10 g	10 g	4.5 g
Extraktionsmittel	20 ml Methanol	20 ml Methanol	9 ml Isopropanol
Verdünnung der Probe im Test	1:500 ^c	1:50	1:150 ^c
Meßgröße	Absorption bei 450 nm	Absorption bei 450 nm	Reflexion /visueller Farbvergleich
Auswertung	qualitativ (Angabe von Konzentrationsbereichen)	halbquantitativ („Phenanthren-Analoge“)	qualitativ (Angabe von Konzentrationsbereichen)

a) (Dremel, 1999)

b) Einstellung des Testbereiches ist variabel

c) Angabe geschätzt

Zwei der Test-Kits (Ris[©] Soil Test und PAH RaPID Assay) liegen in dem für Schnelltests weitverbreiteten Röhrchenformat vor. Im DTech PAH Test wird die Technik der Immunfiltration verwendet.

Der Ris[©] Soil Test und der DTech PAH Test sind als qualitative Tests zu betrachten. Die Meßergebnisse werden bestimmten Konzentrationsbereichen zugeordnet. Der PAH RaPID Assay hingegen ist ein halbquantitativer Test. Die Messung erfolgt gegen einen Phenanthrenstandard, so daß die erhaltenen Konzentrationen als „Phenanthren-analog“ bezeichnet werden.

Immunochemische Methoden besitzen allgemein eine hohe Sensitivität, die Messungen im ppb-Bereich und zum Teil auch im ppt-Bereich erlaubt. Der Meßbereich der vorgestellten Test-Kits liegt in der Größenordnung ppb. Deshalb, und zur Herabsetzung des Lösungsmittelanteils in der Probe, werden die Bodenextrakte vor der Messung verdünnt.

Für die Beurteilung von Meßergebnissen, die mit einer immunochemischen Methode ermittelt werden, sind die Kreuzreaktivitäten der eingesetzten Antikörper von großer Bedeutung. In Tabelle 7 sind die Kreuzreaktivitäten der Test-Kits für die 16 PAH angegeben.

Tabelle 7: Kreuzreaktivitäten der 16 PAH

Verbindung	Ris ^c Soil Test ^a	Kreuzreaktivität [%]	
		PAH RaPID Assay ^b	DTech PAH Test
Naphthalin	0.5	<1.6	0.3
Acenaphthylen	13	3.7	1.7
Acenaphthen	12	2.4	1.7
Fluoren	67	46.9	5
Phenanthren	100	100	2.5
Anthracen	123	150	50.5
Fluoranthren	73	351.1	100
Pyren	29	214.3	55.6
Benzo(a)anthracen	64	58.1	12.5
Chrysen	84	211.5	62.5
Benzo(b)fluoranthren	22	30.4	10
Benzo(k)fluoranthren	11	3.1	k.A.
Benzo(a)pyren	12	239.1	50
Dibenz(a,h)anthracen	<0.5	<1.6	0.5
Benzo(g,h,i)perylene	<0.5	<1.6	12.5
Indeno(1,2,3-cd)pyren	9.4	60.7	62.5

k.A. : keine Angabe

a) (McDonald *et al.*, 1994)

b) berechnet aus den entsprechenden Konzentrationen am Testmittelpunkt

Neben den Zielsubstanzen sind auch Querempfindlichkeiten der Antikörper zu anderen Analyten möglich, wenn diese eine bestimmte strukturelle Komponente aufweisen, die der Antikörper erkennt. Die auf ihre Kreuzreaktivität untersuchten Verbindungen

variieren zwischen den Test-Kits, es werden beispielsweise Kreuzreaktivitäten zu Methylnaphthalinen und/oder verschiedenen Kraftstoffen in den jeweiligen Testinformationen beschrieben.

3.1.2 Ris^c Soil Test

Der Ris^c Soil Test ist ein qualitativer immunochemischer Schnelltest im Röhrchenformat. Die monoklonalen Antikörpern sind an der Innenwand der Polystyrolröhrchen immobilisiert.

Anhand der Absorption bei 450 nm werden die Proben Konzentrationsbereichen zugeordnet. Dazu wird eine Probe in mehreren Verdünnungen gemessen und mit einem Standard (Konzentration 650 ppb Phenanthren) verglichen.

Die Konzentrationsbereiche, auf die die Probe untersucht werden soll, werden durch die Wahl der Verdünnung bestimmt. Die Verdünnungsstufen sind vom Anwender in bestimmten Grenzen frei wählbar und können folglich dem aktuellen Sanierungsleitwert angepaßt werden. Im Test-Kit werden Ampullen mitgeliefert, die Methanol in der für die gewählten Verdünnungen (Konzentrationsbereiche) erforderlichen Menge enthalten. Die Probe wird in einem vorgeschriebenen Algorithmus sukzessive verdünnt. Die Verdünnung muß von einer Stufe zur nächsten mindestens um den Faktor vier liegen, um die Unterscheidung der Absorption zu gewährleisten. Dieser Faktor wurde in empirischen Untersuchungen bei der Testoptimierung durch den Hersteller ermittelt (Green, 1998).

Beispielsweise kann eine Probe in den Bereichen 1 ppm und 10 ppm untersucht werden. In diesem Fall wird die Probe von der ersten Ampulle (1 ppm) zur nächsten um den Faktor 10 verdünnt. Anhand der Absorption bei 450 nm erfolgt die Einordnung Proben in die folgenden Bereiche (<1 ppm, > 1ppm, <10 ppm, >10 ppm)

Zur Testdurchführung wird die Extraktionseinheit und der Immunoassay Test-Kit benötigt. In jeder Einheit sind die Materialien für die Extraktion bzw. die Analyse von 12 Proben in zwei Konzentrationsbereichen enthalten. Zusätzlich wird eine Waage, Pipetten (100 µl Pipette, Multipette) und eine Stoppuhr für die Durchführung benötigt. Für die Detektion muß ein Röhrchenphotometer (RPA-I Analyzer oder Differentialphotometer, Coring System) zur Verfügung stehen. Die komplette Ausrüstung kann als Feldlabor in einem Zubehörkoffer vom Hersteller erworben werden.

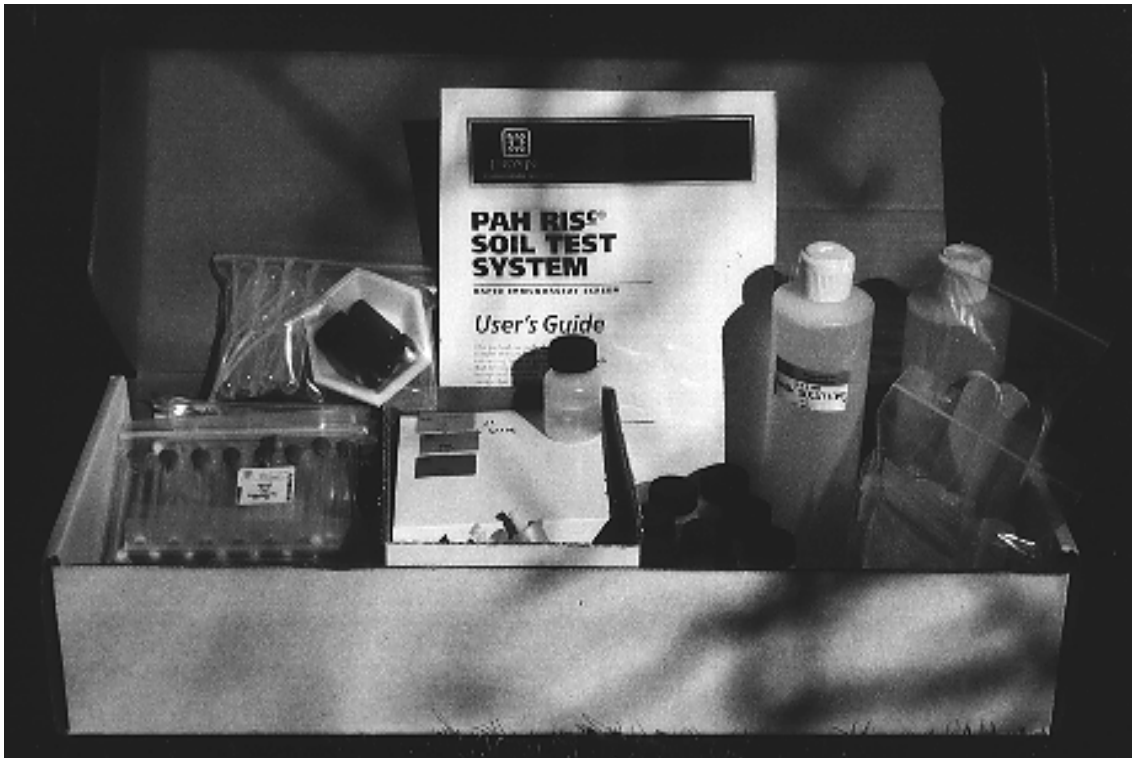


Abbildung 5: Ris[®] Soil Test

Durchführung des Ris[®] Soil Test

Probenvorbereitung

Es werden 10 ± 0.1 g einer Bodenprobe in einem Wägeschälchen eingewogen und in das Extraktionsgefäß überführt; 20 ml Methanol werden als Extraktionsmittel aus einer Ampulle dazugegeben. Das Extraktionsgefäß wird verschlossen und 1 min kräftig geschüttelt. Zu Verbesserung der Extraktionswirkung sind in den Extraktionsgefäßen Stahlkugeln enthalten.

Zur Sedimentation der Bodenpartikel wird die Probe 1 min stengelassen. Vom Überstand wird im Anschluß mit einer Einwegpipette ein Teil (ca. 1-2 ml) entnommen und in die Filtrationseinheit überführt.

Die Verdünnung des filtrierte Extraktes erfolgt in Ampullen, die das erforderliche Volumen Methanol enthalten. 75 μ l des filtrierte Extraktes werden in die erste Ampulle (kleinster Konzentrationsbereich) pipettiert und gemischt. Für den nächsthöheren Konzentrationsbereich werden aus der ersten Ampulle 75 μ l entnommen und in die nächste Ampulle pipettiert. Der Extrakt wird sukzessive verdünnt, bis die gewünschten Konzentrationsbereiche (Verdünnungen) eingestellt sind.

Immunoassay

Der Enzymtracer (Enzym: Meerrettichperoxidase) liegt in lyophilisierter Form vor. Im ersten Schritt wird der Tracer mit 1 ml Puffer gelöst. 75 µl der verdünnten Probe bzw. des Standards werden zum gelösten Tracer gegeben.

Die Mischung aus Probe bzw. Standard und Tracer wird in die mit Antikörpern beschichteten Polystyrolröhrchen überführt, es folgt die **Kompetition**.

Nach einer Inkubationszeit von 10 min schließt sich die **Trennung** der gebundenen von den ungebundenen Reagenzien an. Die Röhrchen werden entleert und dreimal mit einem Waschpuffer gespült. Im Anschluß müssen alle Flüssigkeitsreste aus den Röhrchen entfernt werden.

Die **Substratreaktion** beginnt, nachdem 200 µl 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin und im Anschluß daran 200 µl Wasserstoffperoxid in die Röhrchen pipettiert werden. Nach Zugabe der Reagenzien bildet sich ein blauer Farbstoff.

Die Reaktion wird nach 2.5 min durch Zugabe von 200 µl 2 M Schwefelsäure **abgestoppt**. Die blaue Farbe schlägt nach gelb um.

Die **Detektion** der Absorption wird an einem Röhrchenphotometer bei einer Wellenlänge von 450 nm durchgeführt.

Zur **Auswertung** wird von dem in Doppelbestimmung mitgeführten Standard, das Röhrchen mit der höheren Absorption als Referenzstandard für die Proben gewählt. Ist die Absorption der Probe höher (niedriger) als die des Standards, dann enthält die Probe weniger (mehr) Analyt als der Standard.

Entsprechend den Qualitätsvorschriften des Herstellers darf die Differenz der Meßwerte (Absorption) der zwei Standards maximal 0.3 betragen. Ist die Differenz der Meßwerte größer, so wird das Qualitätslimit des Herstellers überschritten, die Testergebnisse sind ungültig.

Ist die Differenz der Meßwerte der beiden Standards nicht größer als 0.1, so kann eine Probe, deren Meßwert sich vom Standard nicht mehr als +/- 0.1 unterscheidet, als „≤“ bzw. „≥“ bezüglich des Standards bewertet werden (Kremer, 1998). So erhält man, wenn die Messungen nicht besonderen Schwankungen unterliegen, eine weitere Kategorie zur Beurteilung der Proben. Grundsätzlich aber sind für Screeninguntersuchungen die zwei möglichen Entscheidungen „weniger“ bzw. „mehr Analyt als im Standard“ ausreichend. Da die Einführung der dritten Kategorie („gleich“) nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist und zudem nicht in der Testvorschrift angegeben wird, soll sie auch hier nur am Rande betrachtet werden.

Für den überwiegenden Teil der Untersuchungen wurden die photometrischen Messungen am RPA-I RaPID Analyzer (Coring System) durchgeführt, der auch für die

Messungen des PAH RaPID Assay eingesetzt wird. Eine Ausnahme bildet die Felduntersuchung, für die das zum Ris² Soil Test gehörige Differentialphotometer (Coring System) zur Verfügung stand.

3.1.3 PAH RaPID Assay

Der PAH RaPID Assay ist ein halbquantitativer Schnelltest im Röhrchenformat. Die polyklonalen Antikörper sind kovalent an Magnetpartikel gebunden.

In jeder Meßreihe wird eine Standardkurve aufgenommen. Es werden drei Standards (2 ppb, 10 ppb und 50 ppb Phenanthren) und die Pufferlösung (als Negativkontrolle) in Doppelbestimmung sowie eine Kontrollösung (25 ± 5 ppb Phenanthren) in Einfachbestimmung gemessen. Anhand der Standardkurve wird die Konzentration der Probe extrapoliert und auf den Gehalt im Boden (ppm) umgerechnet. Da in der Probe im allgemeinen nicht nur Phenanthren vorliegt, wird die erhaltene Konzentration als „Phenanthren-analog“ bezeichnet.

Der Test besteht aus zwei Packungseinheiten, der Extraktions- und der Immunoassay-Testeinheit, die das Material für 12 bzw. 100 Proben enthalten.

Zusätzlich müssen für die Untersuchungen eine Waage, Pipetten (500 µl Pipette, Multipipette), eine Stoppuhr und ein Vortex-Gerät zur Verfügung stehen. Weiterhin wird ein spezieller Röhrchenständer (Magnetständer) benötigt. Der Magnetständer besteht aus einer Halterung für die Röhrchen und einem abnehmbaren Unterteil, in dem sich Magnete befinden, die zur Separation der Magnetpartikel dienen.

Die Detektion erfolgt an einem Röhrchenphotometer (RPA-I RaPID Analyzer, Coring System) mit integrierter Auswertungseinheit.

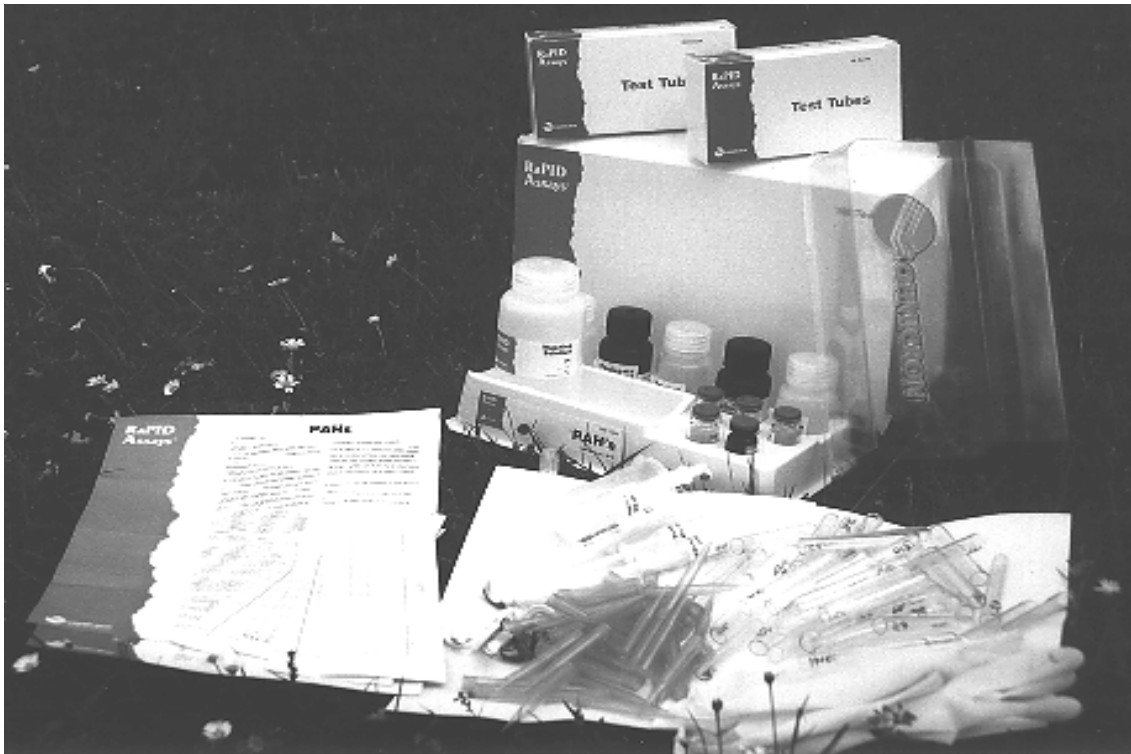


Abbildung 6: PAH RaPID Assay

Durchführung des PAH RaPID Assay

Probenvorbereitung

Bis Ende des Jahres 1998 waren für die Probenvorbereitung im PAH RaPID Assay die Materialien für die Probennahme im Soil Collection Kit und das Extraktionszubehör im Sample Extraction Kit erhältlich.

Zur Probennahme wurde ein Stechzylinder verwendet, mit dem ca. 10 g Boden entnommen (bzw. 10 ± 0.1 g eingewogen) wurden. Der Stechzylinder stellte gleichzeitig das Extraktionsgefäß dar. Die Bodenprobe wurde durch einminütiges Schütteln mit 20 ml Methanol extrahiert. Nach 5 min Sedimentation wurde der Verschluss des Stechzylinders gegen eine Filterkappe ausgetauscht und etwa 3 ml des Extraktes in die mitgelieferten Probengläschen filtriert.

Das Soil Collection Kit und das Sample Extraction Kit wurden Ende 1998 durch ein einheitliches Extraktionskit für den Ris⁶ Soil Test und den PAH RaPID Assay ersetzt.

Die Probenvorbereitung im PAH RaPID Assay entspricht demzufolge den Angaben im Kapitel 3.1.2. Zusätzlich werden im Extraktionskit des PAH RaPID Assay Gefäße für die Verdünnung der Proben bereitgestellt. Die Gefäße enthalten jeweils 12.25 ml Puffer in dem 250 µl des filtrierten Extraktes verdünnt werden.

Immunoassay

Zur **Kompetition** werden in die Polystyrolröhrchen nacheinander 250 µl Probe bzw. Standard, 250 µl Enzymtracer (Enzym: Meerrettichperoxidase) und 500 µl der Magnetpartikelsuspension (die Antikörper sind an den Magnetpartikeln gebunden) pipettiert, mit einem Vortex-Gerät (MS2, IKA) gemischt und 30 min inkubiert.

Zur **Trennung** der ungebundenen Reagenzien vom Antikörper-Antigen-Komplex werden die Röhrchen 2 min in den Magnetständer gestellt. Die Lösung wird dekantiert, in den Röhrchen bleiben die Magnetpartikel durch die magnetische Anziehung zurück. In jedes Röhrchen wird 1 ml Waschpuffer pipettiert und am Vortex-Gerät gemischt. Danach werden die Magnetpartikel im Magnetständer separiert und die Röhrchen im Anschluß daran entleert. Dieser Vorgang wird wiederholt, die Röhrchen müssen nach dem letzten Waschen vollständig entleert werden.

Um die **Substratreaktion** zu starten, werden 500 µl Substratlösung bestehend aus 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin und Wasserstoffperoxid (vorgemischt) in jedes Röhrchen pipettiert und mit den Magnetpartikeln am Vortex-Gerät gemischt. Die Lösung färbt sich blau.

Nach 20 min Reaktionszeit wird die Farbentwicklung durch Zugabe von 500 µl Schwefelsäure (0.05 M) **gestoppt**. Die Farbe schlägt nach gelb um und die Magnetpartikel lösen sich durch die Säurezugabe auf.

Die **Detektion** der Absorption der Proben- bzw. Standardlösung erfolgt in einem Röhrchenphotometer (RPA-I RaPID Analyzer, Coring System) bei einer Wellenlänge von 450 nm. Die Meßdaten werden mit einem entsprechenden Programm direkt am Photometer ausgewertet.

3.1.4 DTech PAH Test

Der DTech PAH Test ist ein qualitativer Test. Die Ergebnisse können sechs Konzentrationsbereichen (vgl. Tabelle 8) zugeordnet werden. Der im Test eingesetzte Standard ist eine PAH-Mischung, die aus 56% Phenanthren, 22% Fluoranthren und 22% Pyren besteht (Klöter, 1997).

In diesem Test sind die polyklonalen Antikörper an Latexpartikeln immobilisiert. Die Trennung wird durch Filtration über eine Membran erreicht, die für den Antikörper-Antigen-Komplex undurchlässig ist.

Der Test ist in die Extraktionseinheit (Soil Extraction Pac) und die Immunoassay-Testeinheit (Test-Kit) untergliedert, die jeweils Materialien für die Untersuchung von vier Proben enthalten. Die Durchführung von Extraktion und Test erfordert keine zusätzlichen Materialien.

Tabelle 8: DTech PAH Test, Auswertung

Meßwert [% Reflexion]	Konzentrationsbereich
LO	< 0.6 ppm
1-20	0.6-1 ppm
20-45	1-5 ppm
45-60	5-10 ppm
60-75	10-25 ppm
75-Hi	>25 ppm

Im Gegensatz zu den anderen Tests wird hier nicht die Absorption der Lösung, sondern die Reflexion der gefärbten Membran detektiert. Die Auswertung erfolgt entweder visuell anhand der im Test enthaltenen Farbkarte oder mit einem Reflektometer (DTechtor). Das Reflektometer kann optional beim Hersteller erworben werden.

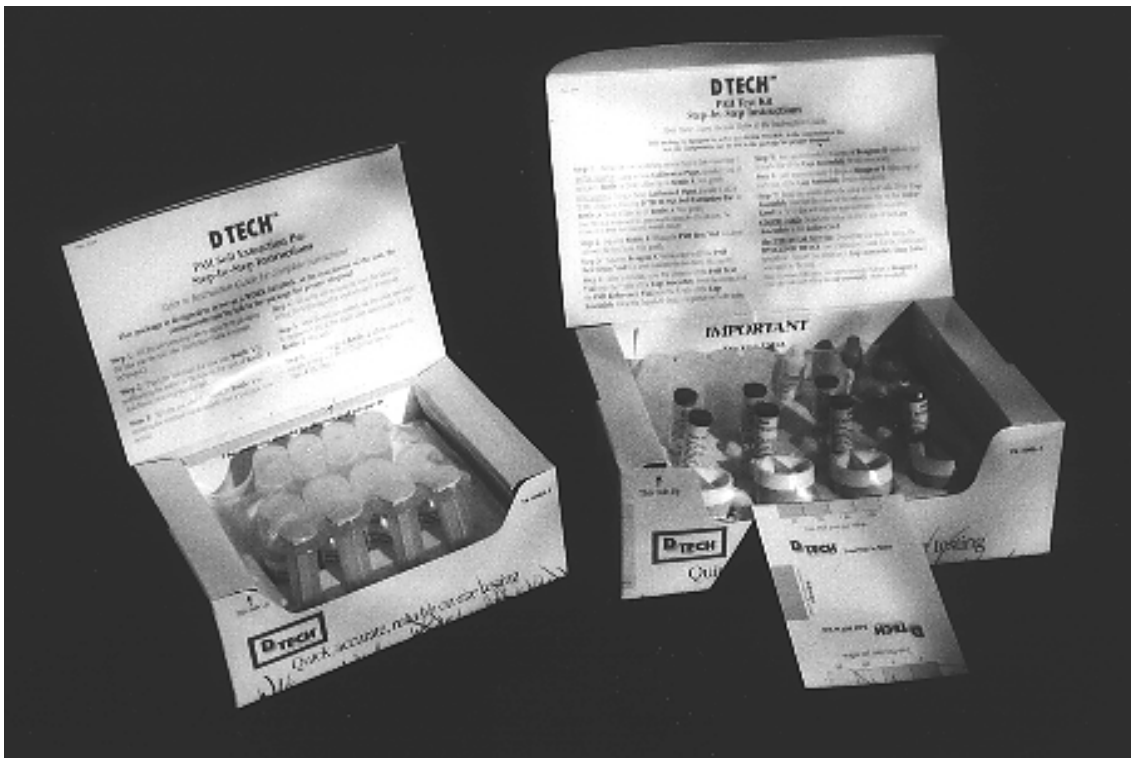


Abbildung 7: DTech PAH Test

Durchführung des DTech PAH Test

Probenvorbereitung

Zur Entnahme der Bodenprobe ist ein Stechzylinder vorgesehen, der ein Fassungsvermögen von ca. 4.5 g Boden hat. Alternativ besteht die Möglichkeit der Probeneinwaage (4.5 ± 0.05 g), die hier angewendet wird. Die Bodenprobe wird in das Extraktionsgefäß, welches 9 ml Isopropanol und Stahlkugeln beinhaltet, überführt. Nach 3 min kräftigem Schütteln läßt man die Probe so lange sedimentieren, bis sich ein klarer Überstand gebildet hat (ca. 1-20 min). Mit einer Einwegpipette werden 0.5 ml des Überstandes in ein Gefäß überführt, das Pufferlösung von dem für die Verdünnung erforderlichen Volumen enthält.

Immunoassay

Die Probe wird im Test nochmals verdünnt, indem mit einer Einwegpipette 1 ml des vorher verdünnten Extraktes in ein weiteres mit Puffer gefülltes Fläschchen pipettiert wird. Das Fläschchen wird mit einer Filterkappe versehen.

Die **Kompetition** wird in Glasröhrchen durchgeführt, die den Enzymtracer in lyophilisierter Form, sowie die an Latexpartikel gebundenen Antikörper enthalten. Je ein Glasröhrchen wird bis zur Markierung mit dem verdünnten Extrakt bzw. mit dem Standard gefüllt. Die Suspension aus Probe bzw. Standard, Tracer und Antikörpern wird 5 min inkubiert.

Die **Trennung** erfolgt durch Filtration über die Membran des Filtrationsgefäßes, die für den Antikörper-Antigen-Komplex undurchlässig ist. Die Membran ist in zwei Bereiche, die Referenzseite (für den Standard) und die Probenseite (für die Probe), geteilt. Die Glasröhrchen werden auf die entsprechende Seite des Testgefäßes ausgeleert. Nachdem die Flüssigkeit vollständig durchgesickert ist, wird mit je 8-12 Tropfen Pufferlösung gewaschen.

Sobald die Membranoberfläche wieder flüssigkeitsfrei ist, werden 4-6 Tropfen der Substratlösung zum Initiieren der **Substratreaktion** zugesetzt. Die Membran färbt sich blau.

Die Farbentwicklung wird mit 6-10 Tropfen Stopplösung **gestoppt**, wenn

- a) bei visueller Auswertung die Referenzseite der Membran den entsprechenden Farbton (Farbkarte) erreicht hat
- b) bei Auswertung mit dem Reflektometer ein Wert zwischen 380 und 410 angezeigt wird.

Nachdem die Membran flüssigkeitsfrei ist, kann die **Detektion** mit dem Reflektometer (DTechtor, Merck) oder visuell durch Vergleich mit einer Farbkarte erfolgen. Die Messung stellt einen Vergleich der Reflexion der Referenz- und der Probenseite der Membran dar. Dem gemessenen Reflexionswert wird der entsprechende Konzentrationsbereich zugeordnet (Tabelle 8).

3.2 Referenzanalytik

Als Referenzmethode für die Bestimmung von PAH wurde die HPLC-Analytik mit Fluoreszenzdetektion, beschrieben in Chen *et al.* (1997), ausgewählt. Die Ergebnisse der HPLC-Analyse dienen als Bewertungsgrundlage der immunochemischen Analyse. Die zu untersuchenden Bodenproben werden in entsprechender Menge entnommen und nach der Entnahme für die beiden Methoden (Immunoassay und HPLC) aufgeteilt. Die im folgenden als Splitproben bezeichneten Proben sollen sicherstellen, daß weitgehend vergleichbares Probenmaterial eingesetzt wird.

Die Verbindung Acenaphthylen kann mit Fluoreszenzdetektion nicht erfaßt werden; die HPLC-Analyse erfaßt demnach immer nur 15 der 16 EPA PAH.

Acenaphthylen hat in den Test-Kits relativ geringe Kreuzreaktivitäten von 13% (Ris^c Soil Test), 3.7% (PAH RaPID Assay) und 1.7% (DTech PAH Test), so daß der Einfluß dieser Verbindung auf die Testergebnisse nicht stark gewichtet ist.

3.2.1 Probenvorbereitung

Es werden 2-10 g Boden in ein verschließbares Zentrifugenglas eingewogen. Realproben, die keiner vorherigen Trocknung unterzogen wurden, werden mit Natriumsulfat (im Verhältnis 1:2 zur Probeneinwaage) vermischt.

Die Proben werden anschließend mit 40 ml Tetrahydrofuran (THF) versetzt und verbleiben 2 h im Ultraschallbad (RK 510 H, Bandelin). Zur Trennung wird 30 min bei 2500 Umdrehungen/min (Cryofuge 8000, Heraeus Christ) zentrifugiert. Ein Aliquot des Extraktes (20 ml) wird in einen Spitzkolben überführt und am Rotationsverdampfer (VV2000, Heidolph) eingeengt.

Zunächst wurden die Aliquote bis zur Trockne eingeengt, die Lösungsmittelreste wurden mit Stickstoff abgeblasen. Dabei wurden jedoch Verluste, insbesondere für die niedermolekularen PAH (2- und 3-Ring) beobachtet. Zur Minimierung dieser Verluste, verbleibt nun ein bestimmter Lösungsmittelanteil in der Probe (bis zu 25% THF stören die Analyse nicht) (Reupert & Brausen, 1994), außerdem werden jeder Probe 100 µl N, N'-Dimethylformamid als Keeper zugesetzt (DIN 38407, 1994).

Die Proben werden nach dem Einengen auf ein definiertes Volumen mit Acetonitril (ACN) aufgefüllt. Da oft feine Partikel in den Lösungen vorhanden sind bzw. beim Lösungsmittelwechsel ausfallen, werden die Proben über 0.2 µm Filter (Schleicher & Schuell) filtriert.

3.2.2 Analytische Bedingungen

Die chromatographische Analyse erfolgt an einer HPLC-Anlage (HP series 1100) mit wellenlängenprogrammierbarem Fluoreszenzdetektor (HP 1046A, Hewlett Packard).

Bakerbond PAH-Säule:	5 µm, 3 mm x 250 mm (Mallinckrodt Baker)
Gradient (ACN: H ₂ O):	47:53, 82:18 (20 min), 100:0 (30 min), 100:0 (40 min)
Fluß:	0.5 ml/min
Temperatur:	20°C
Injektionsvolumen:	10 µl

Seit März 1998 steht für die chromatographische Trennung eine neue Säule zur Verfügung. Die neue Säule erforderte Änderungen der chromatographischen Bedingungen:

MZ-PAH C18	5 µm, 3 mm x 250 mm (MZ)
Gradient (ACN: H ₂ O):	58:42, 100:0 (35 min), 100:0 (45 min)
Fluß:	0.5 ml/min
Temperatur:	35°C
Injektionsvolumen:	10 µl

Tabelle 9: Wellenlängenprogramm

Verbindung	Zeit [min]	Excitation [nm]	Emission [nm]	Verstärkung
Nap	7.00	280	330	15
Ace, Flu	9.00	280	330	14
Phen	12.00	246	370	14
Ant	13.8	250	406	14
Fla	15.4	280	450	14
Pyr	16.9	270	390	14
Baa, Cry	21.7	265	380	14
Bbf	26.0	284	430	15
Bkf, Bap	29.0	290	420	14
Dbal, Bgh	34.0	292	410	14
Ind	37.1	250	500	16

3.2.3 Qualitätssicherung

Zur Kalibrierung wurde eine Standardmischung der 16 PAH (ERS-009 16 EPA-PAH in Acetonitril, jede Verbindung in der gleichen Konzentration, Promochem) eingesetzt. Für jede Verbindung wurde über den Konzentrationsbereich 10-500 pg/ μ l eine Kalibriergerade anhand von sechs Konzentrationen in Doppelbestimmung erstellt. In Abbildung 8 sind exemplarisch die Kalibriergeraden für Phenanthren und Fluoranthren dargestellt. Die Quantifizierung unbekannter Konzentrationen erfolgte über die Kalibriergeraden und die entsprechenden Peakflächen.

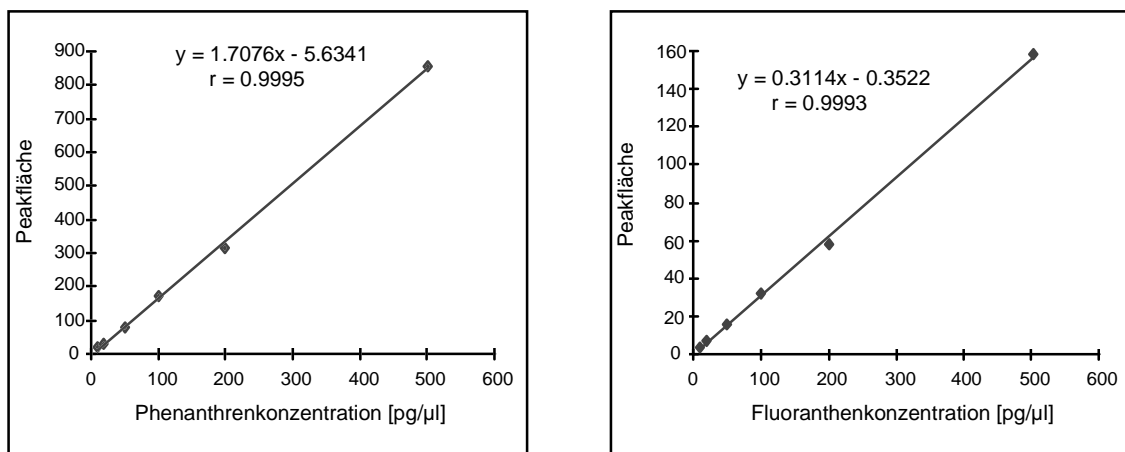


Abbildung 8: Kalibriergeraden für Phenanthren und Fluoranthren

Die Nachweisgrenzen (Tabelle 10) wurden aus dem Signal/Rauschverhältnis (3/1) bzw. nach der Kalibriergeradenmethode ermittelt. Im Verlaufe der Arbeit war eine Verschlechterung der Nachweisgrenzen festzustellen, die auf die abnehmende Leistung der Detektorlampe zurückzuführen ist.

Tabelle 10: Nachweisgrenzen

Verbindung	NWG absolut [pg/ μ l]	Verbindung	NWG absolut [pg/ μ l]
Nap	6.17 - 15.45	Cry	0.38 - 0.87
Ace	1.98 - 4.57	Bbf	1.25 - 2.31
Flu	1.57 - 3.66	Bkf	0.28 - 1.01
Phe	0.47 - 0.70	Bap	0.43 - 2.80
Ant	0.15 - 0.64	Dbal	0.64 - 2.30
Fla	2.97 - 4.40	Bgh	1.13 - 2.80
Pyr	0.81 - 1.20	Ind	4.99 - 14.30
Baa	0.99 - 1.49		

NWG: Nachweisgrenze

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messung wurde ein Bodenextrakt mehrfach ($n = 4$) injiziert. Es wurden für die einzelnen Verbindungen Variationskoeffizienten von maximal 12% erhalten (Tabelle 11).

Tabelle 11: Reproduzierbarkeit der HPLC-Messung, Mehrfachinjektion eines Bodenextraktes

Injektion	1	2	3	4	Mittelwert	s	Vk [%]
	Konzentration [ppb]						
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	–	–	–
Ace	16.0	14.8	11.9	14.8	14.4	1.76	12
Flu	9.1	11.7	10.1	10.2	10.3	1.07	10
Phe	206.9	207.3	212.0	211.9	209.5	2.79	1
Ant	44.1	43.0	42.1	42.0	42.8	0.98	2
Fla	977.2	979.9	961.8	971.4	972.6	8.00	1
Pyr	693.6	697.1	706.7	722.6	705.0	12.94	2
Baa	517.5	511.3	510.1	515.6	513.6	3.49	1
Cry	503.8	500.0	496.1	502.8	500.7	3.43	1
Bbf	626.3	650.3	657.1	663.8	649.4	16.36	3
Bkf	267.6	274.8	279.7	269.8	273.0	5.40	2
Bap	491.0	470.3	438.9	438.2	459.6	25.76	6
Dbal	87.6	86.5	86.1	89.2	87.3	1.40	2
Bgh	331.6	332.7	319.6	347.2	332.8	11.30	3
Ind	653.7	693.6	659.0	716.6	680.7	29.76	4

Die Reproduzierbarkeit des gesamten Analyseverfahrens wurde durch die Bestimmung von drei Aliquoten einer dotierten Bodenprobe ermittelt. Die Variationskoeffizienten für die einzelnen Verbindungen lagen bei 2 bis 11% (Tabelle 12).

Tabelle 12: Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens, Mehrfachbestimmung einer Bodenprobe

Bestimmung	1	2	3	Mittelwert	s	Vk [%]
	Konzentration [ppb]					
Nap	405.6	433.3	453.6	430.8	24.10	6
Ace	508.3	501.2	489.9	499.8	9.27	2
Flu	522.2	503.6	512.0	512.6	9.33	2
Phe	534.6	522.2	563.2	540.0	21.03	4
Ant	533.0	527.4	570.2	543.5	23.24	4
Fla	567.1	556.2	644.0	589.1	47.83	8
Pyr	570.2	546.2	639.5	585.3	48.43	8
Baa	533.6	513.2	626.1	557.6	60.19	11
Cry	550.0	525.2	643.8	573.0	62.56	11
Bbf	577.7	551.6	675.9	601.8	65.53	11
Bkf	556.5	534.9	658.8	583.4	66.22	11
Bap	528.9	501.2	620.2	550.1	62.25	11
Dbp	540.1	510.6	639.1	563.3	67.31	12
Bgh	566.8	539.2	658.4	588.1	62.35	11
Ind	549.9	538.7	652.3	580.3	62.58	11

Die Wiederfindungsrate wurde mittels eines Internstandards (6-Methylchrysen) überprüft. Der Internstandard wurde den Bodenproben nach der Einwaage zugegeben, anschließend wurde das gesamte Analyseverfahren durchgeführt. Bei drei unabhängigen Bestimmungen wurden dabei Wiederfindungsraten für den Internstandard von 91 bis 104% erhalten (Tabelle 13).

Tabelle 13: Wiederfindungsrate, Internstandard

Zugabe Internstandard Sollwert [pg/ μ l]	Meßwert [pg/ μ l]	Wiederfindungsrate [%]
117.5	107.1	91
117.5	113.2	96
117.5	121.9	104

Die Wiederfindungsrate wurde desweiteren für einen Boden bestimmt, der mit 16 PAH dotiert wurde. Bezüglich der dotierten Konzentration wurden für die einzelnen PAH im Mittel Wiederfindungsraten zwischen 69 und 94% ermittelt (Tabelle 14), wobei für Naphthalin die geringste Wiederfindungsrate erhalten wurde. Aufgrund des relativ geringen Dampfdrucks von Naphthalin treten während der Aufkonzentration der Proben Verluste auf, die auch durch den Zusatz eines Keepers nicht gänzlich vermieden werden können.

Tabelle 14: Wiederfindungsrate für einen dotierten Boden (Dotierung mit 16 PAH)

	Wiederfindungsrate [%]*			Mittelwert	s
Nap	65	69	73	69	4
Ace	81	80	78	80	1
Flu	84	81	82	82	1
Phe	86	84	90	86	3
Ant	85	84	91	87	4
Fla	91	89	103	94	8
Pyr	91	87	102	94	8
Baa	85	82	100	89	10
Cry	88	84	103	92	10
Bbf	92	88	108	96	10
Bkf	89	86	105	93	11
Bap	85	80	99	88	10
Dbal	86	82	102	90	11
Bgh	91	86	105	94	10
Ind	88	86	104	93	10

*bzgl. der dotierten Konzentration

Da im Boden bereits vor der Dotierung PAH (mit Ausnahme von Naphthalin) nachgewiesen wurden, sind z.T. geringere Wiederfindungsraten möglich. Die Konzentrationen der einzelnen PAH, die schon im Boden vorlagen, betragen zwischen

1 und maximal 15% der dotierten Konzentrationen, so daß die angegebenen Wiederfindungsraten in dieser Größenordnung geringer sein können.

Zur Ermittlung der Blindwerte wurde in Abständen der gesamte Verfahrensablauf ohne Bodenprobe durchgeführt. Dabei wurden Spuren von Phenanthren gefunden, die jedoch unter der Nachweisgrenze lagen. Ein Ausnahme bildet ein Blindwert von 2.7 pg/µl Phenanthren. Für diesen Blindwert ließ sich keine explizite Ursache ermitteln, so daß Kontaminationen aus der Laborluft vermutet werden.

Die Eignung des Verfahrens wurde zusätzlich in einem Ringversuch (Ruchti, 1999) nachgewiesen.

3.3 Bodenproben

3.3.1 Auswahl und Charakteristik der Standardböden

Für einen Teil der produktspezifischen Untersuchungen werden fünf Standardböden ausgewählt. Vier der ausgewählten Böden wurden bereits in verschiedenen Studien (Printz *et al.*, 1995; Schmitt *et al.*, 1997; Sortk *et al.*, 1994) eingesetzt. Als fünfter Boden wurde der Standardboden 2.2 (im folgenden als Boden LUFA bezeichnet) der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA), Speyer in die Untersuchungen aufgenommen. Die ausgewählten Böden sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Auswahl der Standardböden

Boden	Bodentyp	Nutzung
Kaldenkirchen	saure Braunerde aus Flugsand über Löß	Acker
Scheyern	tiefgründige Braunerde aus Lößlehm	Acker
LUFA*	lehmiger Sandboden	Mähwiese
Merzenhausen	Parabraunerde aus Schwemmlöß	Acker
Bouzule	tonhaltiger Boden	Wiese

*Standardboden 2.2

Die Böden Kaldenkirchen, Scheyern, Merzenhausen und Bouzule lagen in getrockneter und gesiebter Form (<2 mm) vor und wurden von Dr. P. Schmitt-Kopplin (IÖC, Attaching) zur Verfügung gestellt (Schmitt *et al.*, 1997). Der Boden LUFA wurde als gesiebtes Material mit geringem Wassergehalt (ca. 22% der maximalen

Wasserkapazität) geliefert. Vor der Aufbewahrung wurde der Boden zwei Tage luftgetrocknet.

Vom Boden Scheyern wurde im November 1997 eine zweite Charge von den Probepunkten 260/190 und 270/190 in Scheyern auf dem Gelände des Forschungsverbundes Agrarökosysteme München (FAM) entnommen. Nach sieben Wochen Lufttrocknung wurde der Boden auf Korngrößen <2 mm gesiebt. Alle Böden wurden bei Raumtemperatur in Braunglasflaschen gelagert.

Proben der Böden Kaldenkirchen, Scheyern, Merzenhausen und Bouzule wurden in der Bayerischen Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft, TUM, Freising von Dr. Nätscher analysiert. Die Analyse des Bodens LUFA wurde von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Speyer erstellt. Die Bodenparameter sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16: Textur der ausgewählten Böden

Boden	Ton %	Schluff %	Sand %	org. C %	N %	pH
Kaldenkirchen	4	24	72	0.78	0.07	5.7
Scheyern I	22	68	10	1.36	0.14	6.0
Scheyern II	21	63	16	1.53	0.16	5.9
LUFA	7	15	79	2.27	---	6.1
Merzenhausen	10	82	8	0.98	0.08	7.2
Bouzule	50	47	3	4.60	0.52	5.8

Die Böden unterscheiden sich sowohl in ihrer mineralischen Zusammensetzung als auch im organischen Anteil. Mit der Wahl der unterschiedlichen Böden soll den realen Gegebenheiten, das heißt, ein von Standort zu Standort wechselnder Bodentyp und damit möglicherweise verschiedene Matrixeinflüsse, Rechnung getragen werden.

Die zweite Charge des Bodens Scheyern (Scheyern II) wurde ab Januar 1998 in den Untersuchungen eingesetzt. Der Boden wurde vom gleichen Gebiet entnommen und unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nur geringfügig von der vorhergehenden Charge.

3.3.2 Dotierung von Bodenproben

In der produktspezifischen Phase werden die Böden Kaldenkirchen, Scheyern und LUFA mit einer PAH-Mischung (ERS-009 16 EPA PAH, jede Verbindung 100 µg/ml in ACN, Promochem) bzw. mit den Einzelverbindungen Fluoranthren (WS034, Promochem) und Phenanthren (WS725, Promochem) dotiert.

Zur Herstellung der Dotierlösung wird der 16 PAH-Standard mit Acetonitril verdünnt. Für Einzelsubstanzen werden 5 mg des Feststoffs in 10 ml Acetonitril gelöst. Die Dotierlösung wird aus dieser Lösung durch weitere Verdünnung mit Acetonitril hergestellt.

Der Boden wird in einer 0.5 cm dicken Schicht ausgebreitet und mit der Dotierlösung (20 ml/kg) flächig benetzt. Nach 30 min wird die Bodenprobe in eine Braunglasflasche überführt und 23.5 h im Überkopfschüttler gemischt. Nach weiteren 24 h wird der Boden der Analytik (HPLC bzw. Immunoassay) zugeführt.

3.4 Produktspezifische Untersuchungsphase

In diesem Abschnitt der Validierung sind die individuellen Produkteigenschaften Ziel der Untersuchungen. Die Leistungsfähigkeit der Test-Kits wird anhand der gewählten Kriterien Genauigkeit, Selektivität und Robustheit geprüft.

Zur Untersuchung des Kriteriums Genauigkeit wird mit PAH-Standardlösungen verschiedener Konzentrationen gearbeitet. Die Konzentrationen werden den Testbereichen der Test-Kits angepaßt.

Die Untersuchungen zur Selektivität haben das Ziel, die Einflüsse der Kreuzreaktivitäten und mögliche Störungen durch die Matrix zu erkennen. Es werden native und dotierte Standardböden mit den Test-Kits untersucht. Desweiteren werden verschiedene Konzentrationen von Huminstoffen eingesetzt.

Hinsichtlich der Robustheit wird der Einfluß verschiedener Temperaturen auf die Messung in den Test-Kits untersucht.

Weiterhin wird die Effizienz der Schnellextraktion der Test-Kits im Vergleich zur Referenzmethode ermittelt.

3.4.1 Untersuchungen zur Genauigkeit

Zur Überprüfung der Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) wird in den Test-Kits eine 16 PAH-Standardlösung (ERS-009 16 EPA PAH, jede Verbindung 100 µg/ml in ACN, Promochem) in verschiedenen Konzentrationen analysiert. Entsprechend des Testbereiches wird für jeden Test der Originalstandard in eine niedrige, mittlere und hohe Konzentration mit dem jeweiligen Extraktionsmittel verdünnt. Die Konzentrationsangabe der Standardlösungen bezieht sich dabei auf den theoretischen Gehalt einer Bodenprobe (mg/kg = ppm). Die reale Konzentration entspricht der Konzentration, die nach der Extraktion eines Bodens mit dem angegebenen Gehalt im Extrakt vorliegen würde und beträgt somit die Hälfte.

In Tabelle 17 sind die Meßbereiche der Test-Kits und die Konzentrationen der Standardlösung dargestellt.

Tabelle 17: Konzentration der eingesetzten Standardlösungen

Test-Kit		Ris ^c Soil Test	PAH RaPID Assay	DTech PAH Test
Testbereich		1, 10 ppm	0.2-5 ppm	0.6-25 ppm
Standardlösung*	niedrig	5 ppm	0.2 ppm	1 ppm
Σ16 PAH	mittel	10 ppm	2.5 ppm	4 ppm
	hoch	16 ppm	5 ppm	25 ppm

* theoretische Konzentration bezogen auf eine Bodenprobe

Aus dem Originalstandard (ERS-009) werden durch Verdünnung mit dem jeweiligen Extraktionsmittel der Test-Kits Standardlösungen in den gewählten Konzentrationen hergestellt. Diese Standardlösungen werden anstelle von Bodenextrakten in den Test-Kits eingesetzt und entsprechend der Testvorschrift analysiert (n = 5-6, in jeder Konzentration). Desweiteren werden mit einer Probe der Standardlösung (mittlere Konzentration) im Ris^c Soil Test und im PAH RaPID Assay sechs Wiederholbestimmungen durchgeführt. Im DTech PAH Test wird die Wiederholbestimmung nicht durchgeführt, da die Menge der nach Testvorschrift vorbereiteten Probe dafür nicht ausreicht. Statt dessen wird die Standardlösung der mittleren Konzentration in sechs Bestimmungen von einem zweiten Anwender untersucht.

Im Ris^c Soil Test werden die Standardlösungen hinsichtlich einer Entscheidung für den Bereich 10 ppm untersucht.

3.4.2 Untersuchungen zur Selektivität

3.4.2.1 Untersuchung von nativen Standardböden

Fünf Standardböden (Kaldenkirchen, Scheyern, LUFA, Merzenhausen, Bouzule) werden in den Test-Kits mit je 7-10 Proben entsprechend der Testvorschriften untersucht.

Im Ris^c Soil Test werden die Proben bezüglich der Entscheidungsbereiche 1 und 10 ppm getestet. Im PAH RaPID Assay werden die Extrakte der Böden Merzenhausen und Bouzule zusätzlich zur Verdünnung nach der Testvorschrift um den Faktor 2 mit Testpuffer verdünnt.

Jeweils 2 bis 3 der Extrakte der Standardböden aus dem Ris^c Soil Test und dem DTech PAH Test (mit Ausnahme der Extrakte des Bodens LUFA) werden außerdem

chromatographisch bestimmt. Die Extrakte aus dem PAH RaPID Assay werden uneingeschränkt in der HPLC analysiert.

Die PAH-Gehalt der Standardböden wird mit der Referenzmethode in Mehrfachbestimmung (n = 3-4) bestimmt.

3.4.2.2 Untersuchung von dotierten Standardböden

Die Standardböden Kaldenkirchen, Scheyern und LUFA werden nach der Dotiervorschrift (vgl. Kap. 3.3.2) mit 16 PAH bzw. mit den Einzelsubstanzen Fluoranthren bzw. Phenanthren dotiert.

Im Ris^c Soil Test werden die Standardböden mit einer Dotierung von 10 ppm (Σ 16 PAH oder Fluoranthren bzw. Phenanthren) eingesetzt. Die Untersuchung erfolgt bezüglich der Entscheidungsbereiche 1 ppm und 10 ppm.

Im PAH RaPID Assay werden die Böden LUFA und Scheyern mit 2.5 ppm (Σ 16 PAH oder Fluoranthren bzw. Phenanthren) dotiert. Die Dotierung für den Boden Kaldenkirchen erfolgt mit 2.5 ppm der 16 PAH-Mischung und mit 2.5 ± 0.5 ppm der Einzelverbindungen Fluoranthren bzw. Phenanthren.

Für die Untersuchungen mit dem DTech PAH Test wird eine Dotierung der Standardböden von 4 ppm (Σ 16 PAH oder Fluoranthren bzw. Phenanthren) gewählt.

Der Boden Kaldenkirchen wird im PAH RaPID Assay und im DTech PAH Test ferner mit einer Dotierung von 10 ppm Σ 16 PAH untersucht.

Von jedem dotiertem Boden werden 4-15 Proben in den Test-Kits analysiert. Desweiteren werden von einem Teil der in den Tests untersuchten Proben Splitproben (n = 1-4) entnommen, die nach der Referenzvorschrift vorbereitet und analysiert werden. Die in den Test-Kits eingesetzten Extrakte werden ebenfalls chromatographisch bestimmt.

Tabelle 18: Dotierung der Böden Kaldenkirchen, Scheyern und LUFA

Test	Σ 16 PAH	Fluoranthren	Phenanthren
Ris ^c Soil Test	10 ppm	10 ppm	10 ppm
PAH RaPID Assay	2.5 ppm, 10 ppm*	2.5 ppm, 10 ppm*	2.5 ppm, 10 ppm*
DTech PAH Test	4 ppm, 10 ppm*	4 ppm	4 ppm

* nur Boden Kaldenkirchen

3.4.2.3 Der Effekt verschiedener Huminstoffkonzentrationen

Die Untersuchung des Einflusses von Huminstoffen werden mit

- a) einem Huminsäurestandardmaterial (IHSS)
- b) Isolaten der Huminsäurefraktion aus den Böden Kaldenkirchen, Scheyern, Merzenhausen und Bouzule (Schmitt *et al.*, 1997) durchgeführt.

Zur Herstellung der Huminsäurelösungen werden 25 mg des Huminsäurestandardmaterials (IHSS) bzw. der Huminsäureisolate in 50 ml Wasser gelöst (15 min Ultraschallbad). Die erhaltenen Lösungen werden mit 5 M Natriumhydroxid-Lösung auf pH 7.0 eingestellt. Anschließend werden die Lösungen über Filter der Porenweite 0.45 µm filtriert (Lassen & Carlsen, 1997).

Wie in der Literatur (Simon *et al.*, 1998) beschrieben, wird in den Test-Kits als maximale Huminsäurekonzentration 10 mg/l eingesetzt. Ferner werden die Konzentrationen 0.1 mg/l und 1 mg/l (nur IHSS) untersucht. Zur Einstellung der gewählten Konzentrationen wird aus dem Testpuffer ein Aliquot entnommen und durch die Huminsäurelösung der entsprechenden Konzentration ersetzt.

In der Testdurchführung werden Huminsäureblindwerte für IHSS in der Konzentration 1 mg/l und 10 mg/l, für die Huminsäureisolate der Standardböden in der Konzentration 10 mg/l ermittelt, wobei als Probe im Test das reine Extraktionsmittel der Test-Kits eingesetzt wird. Alle Konzentrationen werden in sechs Bestimmungen untersucht.

Zur Untersuchung des Huminsäureeinflusses in Gegenwart von PAH werden im Testpuffer die IHSS-Konzentrationen 0.1 mg/l, 1 mg/l und 10 mg/l eingestellt und als Probe die PAH-Standardlösung der mittleren Konzentration (vgl. Tabelle 17, Kap. 3.4.1) mit jeweils sechs Bestimmungen analysiert.

Im Ris^c Soil Test werden für die Blindwerte der Entscheidungsbereich 1 ppm und für die übrigen Untersuchungen die Entscheidungsbereiche 1 ppm und 10 ppm gewählt.

Der DTech PAH Test stand für diese Untersuchung durch die Einstellung der Produktion nicht zur Verfügung.

3.4.3 Untersuchungen zur Robustheit (Temperatureinfluß)

Wie in den Untersuchungen zum Kriterium Genauigkeit werden hier PAH-Standardlösungen (n = 5-6) eingesetzt, so daß ein Einfluß durch die Probenvorbereitung ausgeschlossen wird. Zur Simulation der Außentemperaturen T = 5°C und 35°C wird in einer Klimakammer (Heraeus Vötsch) gearbeitet. Alle Materialien werden in der Klimakammer vor Testbeginn 2 h temperiert.

Im Ris^c Soil Test wird die PAH-Standardlösung in der Konzentration 10 ppm und im PAH RaPID Assay in der Konzentration 2.5 ppm (Σ 16 PAH) eingesetzt. Der Ris^c Soil Test wird vollständig in der Klimakammer durchgeführt, während der Waschschrift im PAH RaPID Assay aus praktischen Gründen im Labor ausgeführt wird.

Die Inkubationszeit der Substratreaktion wird in Abhängigkeit der Temperatur variiert. Bei der niedrigen Temperatur ($T = 5^{\circ}\text{C}$) wird die Reaktionszeit verlängert (Ris^c Soil Test 4.5 min, PAH RaPID Assay 40 min); bei $T = 35^{\circ}\text{C}$ wird die Reaktionszeit nur für den PAH RaPID Assay verkürzt (10 min).

Im Ris^c Soil Test wird für diese Untersuchungsreihe der Entscheidungsbereich 10 ppm gewählt.

Der DTech PAH Test stand für diesen Untersuchungsteil nicht mehr zur Verfügung.

3.4.4 Einfluß der Extraktion

Zur Bestimmung der Extraktionseffizienz gegenüber der Referenzmethode werden die in Test-Kits hergestellten Extrakte der Standardböden (nativ und dotiert) in der HPLC chromatographisch analysiert.

Ferner wird der Einfluß der Extraktion auf die Testergebnisse untersucht. Dazu werden je vier Proben des Bodens Scheyern extrahiert und im Anschluß mit der 16 PAH-Mischung dotiert. Zur Dotierung wird in Anlehnung an die Testbereiche eine mittlere Konzentration ausgewählt (Ris^c Soil Test 10 ppm, PAH RaPID Assay 2.5 ppm, DTech PAH Test 4 ppm Σ 16 PAH). Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf eine theoretisch im Boden vorliegende Konzentration. Da durch die Extraktion eine Verdünnung um Faktor 2 erfolgt, beträgt die dotierte Konzentration die Hälfte.

Im Ris^c Soil Test werden die Extrakte für den Entscheidungsbereich 10 ppm untersucht.

3.5 Zweckspezifische Untersuchungsphase

In der zweckspezifischen Untersuchungsphase wird die Eignung der Test-Kits für den Einsatz bei der Altlastenerkundung überprüft. Dazu werden Realproben von zwei Sanierungsprojekten des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) im Labor untersucht. Außerdem wird an einem Standort der Einsatz der Test-Kits direkt vor Ort erprobt.

3.5.1 Realproben eines ehemaligen Gaswerksstandortes in München

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes „Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des Geländes der Gasversorgung München“ wurde ein ehemaliger Gaswerksstandort von den Stadtwerken München saniert. Die Untersuchung der Realproben von diesem Standort gliedert sich in die Laboruntersuchung und in einen Feldeinsatz.

Laboruntersuchung

In diesem Untersuchungsteil werden 16 Proben, die bereits in gesiebter Form (<10 mm) vorliegen, mit den Test-Kits untersucht.

Zur Bestimmung im Ris^e Soil Test werden für die Proben 1-10 die Entscheidungsbereiche 1 ppm, 10 ppm und 28 ppm gewählt. Die Proben 11-16 werden in den Bereichen 1 ppm, 5 ppm und 21 ppm untersucht.

Im PAH RaPID Assay werden die Proben nach der organoleptischen Beurteilung zusätzlich zur Verdünnung nach der Testvorschrift mit Testpuffer verdünnt.

Die in den Tests eingesetzten Extrakte werden zudem in der HPLC analysiert. Weiterhin wird bei jeder Untersuchung mit den Test-Kits eine Splitprobe entnommen und nach der Referenzmethode aufbereitet und analysiert.

Felduntersuchung

Die Vorgehensweise der Felduntersuchung ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Auf dem Sanierungsgelände werden zwei Haufwerke (HWI und HWII) beprobt. Von jedem Haufwerk wird eine Probe von ca. 8-10 kg entnommen und im Probenkreuz gemischt (StLMU, 1997). Die Proben werden anschließend auf Korngrößen <8 mm gesiebt. Von jeder Probe werden je 10 Teilproben von etwa 100 g in Braunglasflaschen abgefüllt und kühl gelagert. Vor Ort werden mit den Test-Kits diese Teilproben untersucht. Die Messungen werden im einem Baustellencontainer mit Stromanschluß durchgeführt. Im Ris^e Soil Test werden die Entscheidungsbereiche 1 ppm, 5 ppm und 21 ppm zur Beurteilung der Proben ausgewählt.

Vor der Messung im PAH RaPID Assay und im DTech PAH (nur ein Teil der Proben) werden die Proben zusätzlich zur Verdünnung im Test verdünnt.

Unter Laborbedingungen wird die Messung von je fünf Proben pro Haufwerk wiederholt. Es wird aus jedem Probenglas eine Probe von 34.5 g entnommen. Die Probe wird gemischt, in vier Teile (Splitproben) aufgeteilt und in den Test-Kits sowie der Referenzanalytik eingesetzt.

Die Proben, deren immunochemische Messung nicht im Labor wiederholt wird, werden entsprechend der Referenzmethode aufgearbeitet und in der HPLC analysiert.

Weiterhin wird von allen Proben der PAH-Gehalt der in den Test-Kits eingesetzten Extrakte chromatographisch bestimmt.

Für die gesamte Untersuchungsreihe (Feld- und Laboruntersuchung) wird für den Ris^c Soil Test durch die Vertriebsfirma (Coring System) ein Zubehörkoffer (Feldlabor) zur Verfügung gestellt, der alle notwendigen Geräte, wie z.B. Waage, Stoppuhr, Pipetten und auch ein transportables Photometer enthält. Die Messung der Proben erfolgt an diesem Differentialphotometer. Alle Proben werden zusätzlich am RPA-I RaPID Analyzer (Coring System) gemessen, um eventuelle Abweichungen zwischen beiden Geräten festzustellen.

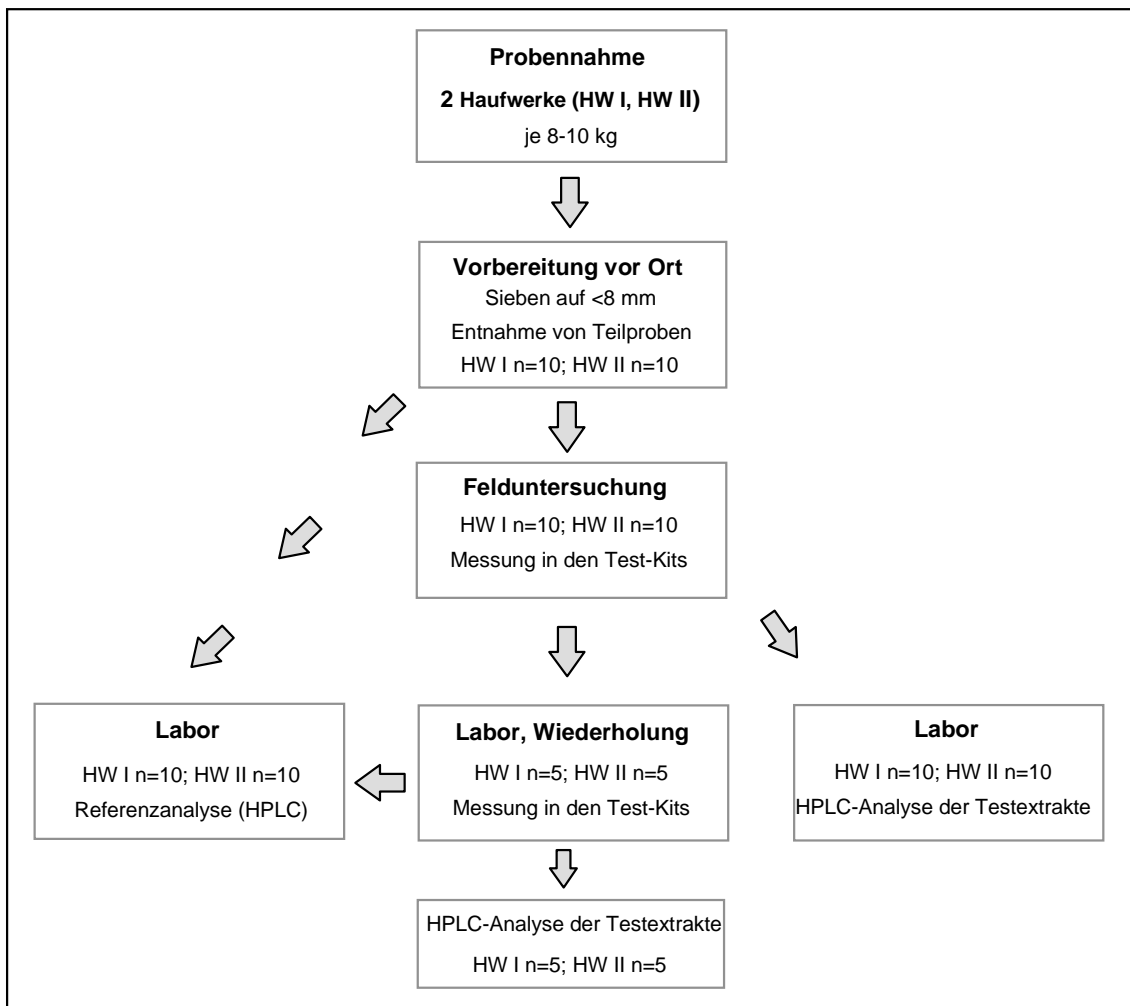


Abbildung 9: Schema der Felduntersuchung

3.5.2 Realproben vom Sanierungsgelände Stadtallendorf

Das Gelände in Stadtallendorf ist ein ehemaliger Standort der Rüstungsproduktion und wird im Rahmen des BMBF-Projektes „Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des Sanierungsgeländes Stadtallendorf“ unter der Leitung der Hessischen Industriemüll GmbH saniert. Als Quelle für die PAH-Kontamination ist auch hier ein ehemaliges Gaswerk zu nennen.

Auf dem Sanierungsgebiet wurden im Rahmen der allgemeinen Beprobung 20 Proben an verschiedenen Stellen eines Probenrasters entnommen und ohne weitere Behandlung im gekühlten Zustand verschickt. Nach der Ankunft wurden die Proben bis zur Untersuchung bei -20°C gelagert.

Jede Bodenprobe wird aufgeteilt (Splitproben), so daß ein Teil der immunochemischen Analyse und der andere Teil der Referenzanalyse (HPLC) zugeführt werden kann.

Für den Ris^c Soil Test und den PAH RaPID Assay wird ein einheitliches Extraktionskit eingesetzt. In den Test-Kits werden demnach identische Extrakte analysiert.

Im Ris^c Soil Test werden die Proben an den Entscheidungsbereichen 1 ppm, 5 ppm und 21 ppm untersucht. Im PAH RaPID Assay werden die Proben nach der organoleptischen Beurteilung zusätzlich zur Verdünnung nach der Testvorschrift mit Testpuffer verdünnt.

Der DTech PAH Test stand aufgrund der Einstellung der Produktion für diese Untersuchung nicht zur Verfügung.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 PAH-Gehalt der Standardböden

Zur Untersuchung der PAH-Belastung wurden die Standardböden nach der Referenzmethode (HPLC) analysiert. Die Böden Kaldenkirchen, Scheyern und LUFA zeigen eine PAH-Belastung von <1ppm ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy). Für die Böden Merzenhausen und Bouzule werden Summenkonzentrationen bis zu 6 ppm ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) ermittelt. In Tabelle 19 ist die Konzentration der einzelnen PAH in den Böden angegeben.

Tabelle 19: PAH-Gehalt der ausgewählten Standardböden [ppm]

Verbindung	Kaldenkirchen n = 3	Scheyern I n = 4	Scheyern II n = 3	LUFA n = 3	Merzenhausen n = 4	Bouzule n = 4
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Acy*	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.019	0.011
Flu	n.n.	0.001	n.n.	0.002	0.015	0.013
Phe	0.019	0.018	0.010	0.025	0.237	0.172
Ant	0.003	0.003	<0.001	0.006	0.036	0.031
Fla	0.040	0.029	0.022	0.068	1.154	0.661
Pyr	0.024	0.023	0.016	0.053	0.773	0.507
Baa	0.021	0.010	0.007	0.039	0.573	0.329
Cry	0.029	0.012	0.012	0.040	0.507	0.350
Bbf	0.057	0.016	0.015	0.064	0.709	0.524
Bkf	0.020	0.008	0.007	0.028	0.301	0.232
Bap	0.041	0.014	0.013	0.058	0.594	0.477
Dbal	0.006	0.002	0.003	0.012	0.069	0.086
Bgh	0.043	0.010	0.009	0.045	0.432	0.328
Ind	0.031	0.021	0.020	0.094	0.566	0.613
$\Sigma 15$ PAH	0.334	0.167	0.134	0.535	5.987	4.334
s	0.008	0.049	0.032	0.034	1.409	0.269
Vk [%]	3	29	24	6	24	6

n.n. : nicht nachgewiesen

*Acenaphthylen kann nicht mit Fluoreszenzdetektion erfaßt werden

Der prozentuale Anteil der einzelnen PAH an der Summenkonzentration ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) ist in Abbildung 10 dargestellt. Fluoranthen zeigte mit Ausnahme des Bodens Kaldenkirchen die höchsten Anteile an der Summenkonzentration mit 12 bis 19%. Im Boden Kaldenkirchen lieferte Benzo(b)fluoranthen mit 17% den größten Beitrag zur Summenkonzentration. In den übrigen Böden wurden für Benzo(b)fluoranthen Anteile zwischen 9 und 12% ermittelt. Der Anteil der Verbindungen Pyren, Benzo(a)pyren und Indeno(1,2,3-cd)pyren an der Summenkonzentration liegt überwiegend bei >10%. Die verbleibenden PAH tragen im allgemeinen mit Anteilen zwischen 1 und 10% zur Summenkonzentration bei.

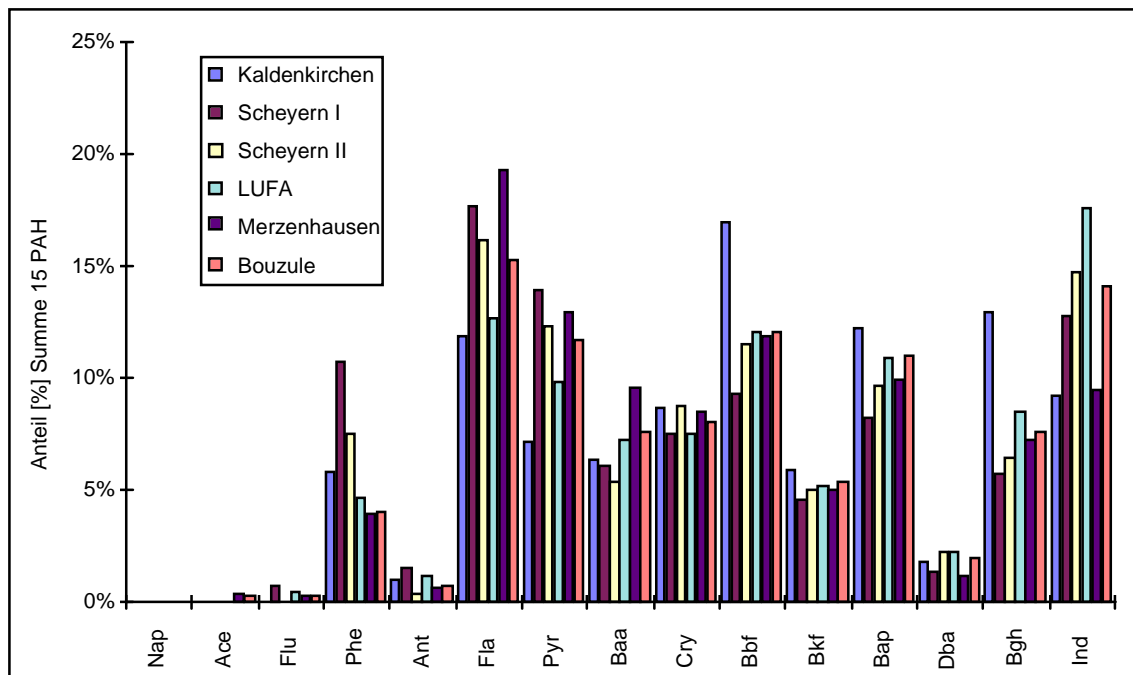


Abbildung 10: PAH-Profil der ausgewählten Böden

Insgesamt ist das PAH-Profil der ausgewählten Böden relativ homogen und vergleichbar dem PAH-Profil in Ackerböden (Terytze *et al.*, 1998). Da es sich um Böden aus ländlichen Gegenden bzw. von Versuchsgütern handelt, wird als Hauptursache der PAH-Kontamination der Eintrag aus der Atmosphäre angenommen.

4.2 Ergebnisse der produktspezifischen Untersuchungen

4.2.1 Genauigkeit

In jedem Test-Kit wurde eine PAH-Standardlösung in drei verschiedenen Konzentrationen (niedrig, mittel, hoch) analysiert. Die Konzentrationen wurden für jeden Test individuell in Anlehnung an den Testbereich gewählt und beziehen sich auf eine im Boden theoretisch vorliegende Konzentration (mg/kg bzw. ppm).

Die Richtigkeit der Testergebnisse wurde in bezug auf die Nominalkonzentration der Standardlösungen bewertet.

Die Präzision wird unter Wiederholbedingungen (Intra-Assay) und unter Vergleichsbedingungen (Inter-Assay) unterteilt. Zur Ermittlung der Meßpräzision wurde die Wiederholbestimmung einer Probe herangezogen. Die Standardabweichung der Meßreihen diente zur Charakterisierung der Methodenpräzision, wobei innerhalb einer Meßreihe Wiederholbedingungen und zwischen den Meßreihen Vergleichsbedingungen vorlagen.

Die Präzision zwischen den Chargen wurde für den PAH RaPID Assay anhand der im Test mitgeführten Standardkurven ermittelt. In den qualitativen Tests (Ris^c Soil Test und DTech PAH Test) ist, da bei jeder Messung nur ein einzelner Standard analysiert wird, die Ermittlung der Variation zwischen den Chargen nicht möglich.

4.2.1.1 Ris^c Soil Test

Im Ris^c Soil Test wurde die Standardlösung in den Konzentrationen 5 ppm (niedrig), 10 ppm (mittel) und 16 ppm (hoch) eingesetzt. Als Entscheidungsbereich wurde für alle Konzentrationen der Bereich 10 ppm gewählt.

Richtigkeit

Die Proben der Standardlösungen mit einer Konzentration von 5 bzw. 10 ppm Σ 16 PAH wurden ausnahmslos dem Gehalt <10 ppm zugeordnet.

Auch bei der Untersuchung der Standardlösung der Konzentration 16 ppm wurden die Proben mit <10 ppm bewertet. Bei Hinzunahme der Kategorien „ \leq “ bzw. „ \geq “ (vgl. Kap. 3.1.2) zeigten hier zwei der Proben das Ergebnis \leq 10 ppm.

Tabelle 20: Ris^c Soil Test, Untersuchung der PAH-Standardlösung

Probe	Konzentration der Standardlösung Σ 16 PAH			
	5 ppm	10 ppm	10 ppm	16 ppm
	Wiederholbestimmung			
Testergebnis [ppm]				
1	<10	<10	<10	<10
2	<10	<10	<10	<10
3	<10	<10	<10	<10
4	<10	<10	<10	<10
5	<10	<10	<10	<10 (\leq)
6	<10	<10	<10	<10 (\leq)
p*	–	–	–	–
n*	–	6	6	6

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

Bedingt durch die Kreuzreaktivitäten der eingesetzten Antikörper (vgl. Kap. 3.1.1) wird im Test nicht jede der 16 Verbindungen gleichmäßig erfaßt. Der theoretisch vom Test erfaßte Anteil liegt bei 39% der Summenkonzentration (5, 10 bzw. 16 ppm) wenn, wie in der Standardlösung, alle PAH in der gleichen Konzentration vorliegen. Unter Berücksichtigung der Kreuzreaktivitäten sind die Unterbefunde für die Standardlösungen der mittleren und hohen Konzentration demnach erwartungsgemäß.

Präzision

Zur Beurteilung der Methodenpräzision wurden, da es sich um einen qualitativen Test handelt, nicht die Testergebnisse sondern die Meßwerte (Absorption bei 450 nm) herangezogen. In Abbildung 11 sind die Absorptionswerte für die Messung der drei Konzentrationen sowie der sechsfachen Messung einer Probe dargestellt.

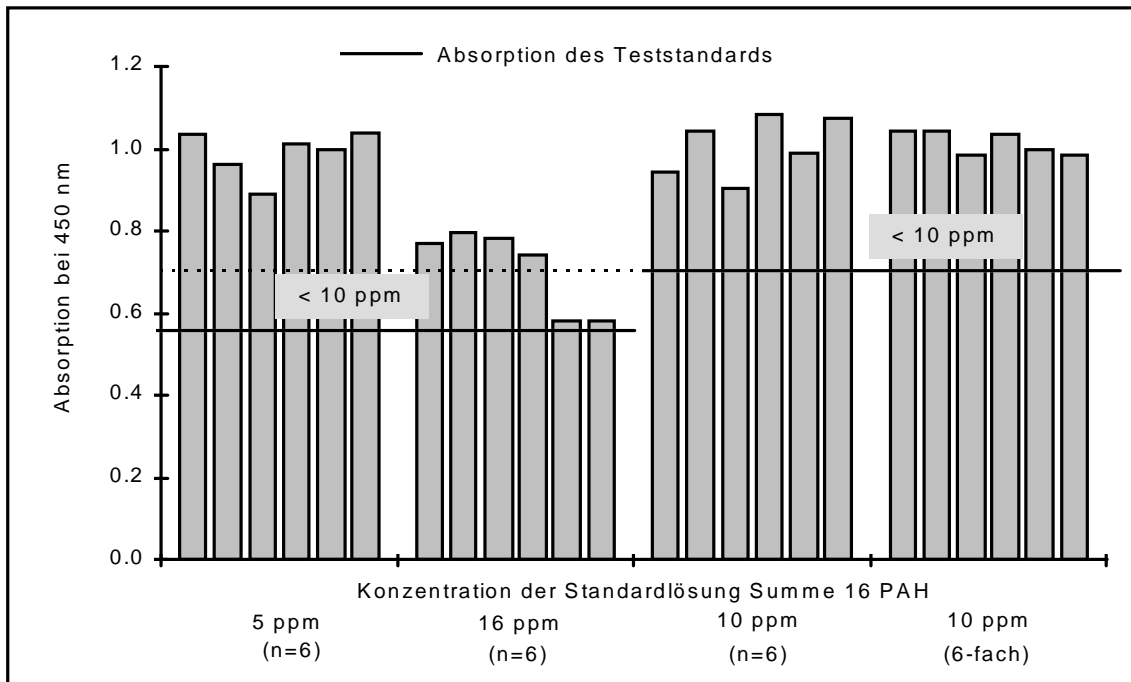


Abbildung 11: Ris[©] Soil Test, Standardlösung (16 PAH)

Für die Methodenpräzision wurden in den Meßreihen Variationskoeffizienten zwischen 6 und 14% ermittelt. Bei der Wiederholbestimmung (sechsfach) einer Probe wurde für die Meßpräzision der Variationskoeffizient 3% erhalten.

4.2.1.2 PAH RaPID Assay

Im PAH RaPID Assay wurden PAH-Standardlösungen eingesetzt, die bezogen auf eine Bodenprobe, folgenden Summenkonzentration (Σ 16 PAH) entsprechen: 0.2 ppm (niedrig), 2.5 ppm (mittel) und 5 ppm (hoch).

Richtigkeit

Für alle untersuchten Konzentrationen zeigte der Test Überbefunde (Abbildung 12). Nach Abschätzung anhand der Kreuzreaktivitäten sollte der Test theoretisch 90% der eingesetzten PAH-Konzentration erkennen. Daß dennoch eine Überbestimmung vorliegt, wird unter anderem durch die Wahl eines Teststandards (Phenanthren), der nicht die höchste Affinität zum Antikörper besitzt, beeinflusst.

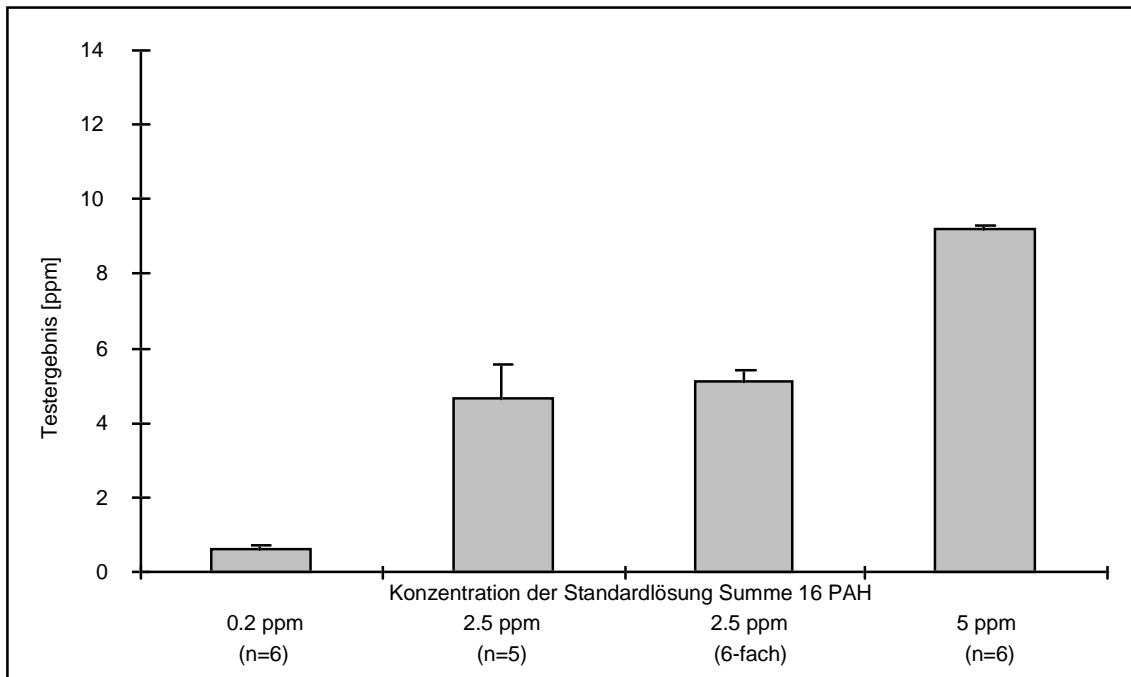


Abbildung 12: PAH RaPID Assay, Standardlösung (16 PAH)

Im unteren Testbereich (0.2 ppm Standardlösung) lag der Responsefaktor bezogen auf die Nominalkonzentration der Standardlösung bei 3, für die mittlere und hohe Konzentration wurden Responsefaktoren von 2 ermittelt (Tabelle 21).

Für die Untersuchung der Standardlösungen der Konzentrationen 2.5 bzw. 5 ppm wurden Ergebnisse an der oberen Testgrenze bzw. etwas darüber erhalten, so daß die geringeren Responsefaktoren im Vergleich zur Standardlösung der Konzentration 0.2 ppm unter Umständen darauf zurückzuführen ist.

Präzision

Die Präzision der Untersuchungen der Standardlösungen wird anhand der Variationskoeffizienten der Meßreihen bewertet (Tabelle 21).

Innerhalb einer Meßreihe lag der Variationskoeffizient bei maximal 19%. Der sehr geringe Variationskoeffizient (Vk 1%) bei der Untersuchung der 5 ppm Standardlösung kann unter Umständen dadurch bedingt sein, daß die Ergebnisse außerhalb Testbereichs lagen und so bei höheren Werten ein Nivellierungseffekt eintrat.

Zur Ermittlung der Meßpräzision wurde eine Probe der 2.5 ppm Standardlösung sechsfach bestimmt, ein Teil der Ergebnisse lag außerhalb des Testbereiches. Der ermittelte Variationskoeffizient ist gering (Vk 6%), der Test zeigte eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen.

Tabelle 21: PAH RaPID Assay, Untersuchung der PAH-Standardlösung

	Konzentration der Standardlösung $\Sigma 16$ PAH			
	0.2 ppm	2.5 ppm	2.5 ppm	5 ppm
	Wiederholbestimmung			
	n = 6	n = 5	n = 6	n = 6
Testergebnis [ppm]	0.6	4.7	5.1	9.2
s	0.07	0.88	0.32	0.11
Vk [%]	11	19	6	1
Responsefaktor ^a	3.2	1.9	2.0	1.8
s	0.36	0.35	0.13	0.02
Vk [%]	11	19	6	1
p*	6	5	5	6
n*	–	–	–	–

*Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) bzgl. Konzentration der Standardlösung

Die Inter-Assay-Präzision wurde anhand der Standardkurven, die bei jeder Testdurchführung erstellt werden, bewertet. Bei jeder Durchführung wurden entsprechend der Testvorschrift drei Standards (2 ppb, 10 ppb; 50 ppb Phenanthren) und die Pufferlösung (als Negativkontrolle) in Doppelbestimmung analysiert. Die Werte wurden, um Vergleichbarkeit zu erreichen, wie folgt normiert:

$$\%Control = \frac{A}{A_{max}} \quad \text{Gleichung 5}$$

A Absorption

A_{max} Absorption der Negativkontrolle

Die Variationen innerhalb einer Charge (bei Messungen an verschiedenen Tagen) und zwischen den Chargen wurden so erfaßt. Insgesamt wurden sechs Chargen eingesetzt und 19 Standardkurven ausgewertet (Tabelle 22).

Tabelle 22: PAH RaPID Assay, Inter-Assay-Variation

Teststandard [ppb]	Absorption, normiert %Control	s	Vk [%]	Charge
2	95%	0.03	3	961642
10	71%	0.03	4	n = 3
50	45%	0.01	3	
2	90%	0.06	6	7F1875
10	78%	0.05	6	n = 4
50	53%	0.05	10	
2	84%	0.05	5	8B1061
10	64%	0.06	10	n = 3
50	35%	0.03	9	
2	86%	0.01	1	8B1026
10	65%	0.01	2	n = 4
50	41%	0.01	3	
2	87%	0.07	8	8G1235
10	64%	0.07	10	n = 3
50	45%	0.13	28	
2	85%	0.03	4	9B1102
10	65%	0.02	3	n = 2
50	43%	0.04	10	
2	88%	0.04	5	n = 19
10	68%	0.06	8	
50	44%	0.06	14	

Die Variationskoeffizienten der Inter-Assay-Präzision lagen im Mittel zwischen 5 und 14%, wenn verschiedene Chargen miteinander verglichen wurden. Innerhalb einer Charge wurden im allgemeinen weniger starke Schwankungen beobachtet, wenn die Messung bei vergleichbaren Temperaturen erfolgte. Die Variationskoeffizienten lagen zwischen 1% und 10%. Eine Ausnahme bildete der sehr hohe Variationskoeffizient (Vk 28%) für den Standard 50 ppb in der Charge 8G1235. Diese Charge wurde zur Untersuchung des Temperatureinflusses (vgl. Kap. 4.2.3) eingesetzt, so daß die Standardkurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden.

4.2.1.3 DTech PAH Test

Im DTech PAH Test wurde die PAH-Standardlösung in den Konzentrationen 1 ppm (niedrig), 4 ppm (mittel) und 25 ppm (hoch) untersucht. Statt der Mehrfachbestimmung einer Probe, die aus praktischen Gründen nicht durchgeführt werden konnte, wurde hier der Einfluß eines zweiten Anwenders untersucht.

Richtigkeit

Bezüglich der eingesetzten PAH-Konzentration waren die Ergebnisse für die Standardlösungen der mittleren (4 ppm) und hohen Konzentration (25 ppm) als Unterbefunde zu bewerten. Für die Standardlösung der niedrigen Konzentration (1 ppm) galten sowohl Ergebnisse im Bereich 0.6-1 ppm als auch im Bereich 1-5 ppm als richtig, da der „richtige“ Wert auf einer Bereichsgrenze lag. Unter dieser Voraussetzung wurden für die 1 ppm Standardlösung fünf richtige Ergebnisse und ein Unterbefund erhalten (Tabelle 23).

Unter Berücksichtigung der Kreuzreaktivitäten waren Unterbefunde zu erwarten, da bei der im Standard vorliegenden Gleichverteilung der 16 PAH, theoretisch nur 27% der Summenkonzentration erfaßt werden.

Die Standardlösung der niedrigen und der mittleren Konzentration wurden vom Test bei fast allen Messungen in die Kategorie 0.6-1 ppm eingeteilt. Die mangelhafte Unterscheidung der beiden Konzentrationen wurde vermutlich dadurch bedingt, daß die Konzentration 1 ppm nahe am Detektionslimit (0.6 ppm) des Tests lag. An den Grenzen des linearen Bereiches (Testbereich) ist die Meßunschärfe eines Immunoassays größer als am Testmittelpunkt, da eine starke Konzentrationsänderung nur eine minimale Änderung des Meßsignals bedingt (Brady, 1995).

Präzision

Aufgrund der Testauswertung (Einteilung in Bereiche) war es nicht möglich, die Präzision mit Hilfe von Variationskoeffizienten zu beschreiben. Ebenso erschien eine Beurteilung anhand der Meßwerte (Reflexion) nicht sinnvoll, da ein linearer Zusammenhang zwischen Meßwert und Ergebnis nur innerhalb eines Bereiches aber nicht von Bereich zu Bereich vorliegt. Demnach wurde die Präzision des Tests nur qualitativ bewertet.

Die Zuordnung der Proben in die Bereiche war bei der Untersuchung der Standardlösung innerhalb einer Meßreihe weitgehend einheitlich. Beim Vergleich der Meßwerte (Reflexionswerte) zeigten sich jedoch bei der niedrigen und mittleren Konzentration ausgeprägte Abweichungen innerhalb einer Meßreihe.

Tabelle 23: DTech PAH Test, Untersuchung der PAH-Standardlösung

Probe	Konzentration der Standardlösung Σ 16 PAH							
	1 ppm		4 ppm				25 ppm	
	Meßwert	Ergebnis	Meßwert	Ergebnis	Meßwert	Ergebnis	Meßwert	Ergebnis
		[ppm]	[ppm]			[ppm]	[ppm]	
1	19%	0.6-1	37%	1-5	14%	0.6-1	45%	1-5
2	12%	0.6-1	1%	0.6-1	31%	1-5	36%	1-5
3	29%	1-5	4%	0.6-1	16%	0.6-1	44%	1-5
4	LO	<0.6	18%	0.6-1	16%	0.6-1	41%	1-5
5	11%	0.6-1	13%	0.6-1	8%	0.6-1	41%	1-5
6	3%	0.6-1	9%	0.6-1	17%	0.6-1	37%	1-5
p*		–		–		–		–
n*		1		5		5		6

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)
Meßwert: Reflexion [%]

Statt der mehrfachen Messung einer Probe wurde für diesen Test die Auswirkung eines zweiten Anwenders untersucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 23 dargestellt. Die Testergebnisse unterlagen kaum Schwankungen, dagegen wiesen die Meßwerte eine breite Streuung auf.

Die Ergebnisse für diesen Test sollten prinzipiell nur in Bereichen (z.B. Probe enthält 1-5 ppm) angegeben werden; eine Umrechnung in diskrete Werte (die anhand der im Test angegebenen Standardkurve möglich wäre), wird aufgrund der Schwankungen der Meßwerte nicht für sinnvoll erachtet. Im Gegenteil würde eine Aufweitung der Bereiche (z.B. Zusammenfassung der Bereiche 1-5 ppm und 5-10 ppm zu einem Bereich 1-10 ppm) der Unschärfe des Tests Rechnung tragen und wäre dennoch für Screeningzwecke ausreichend.

4.2.2 Selektivität

Die Selektivität der Immunoassays wurde in Böden unterschiedlicher Textur und in Gegenwart von Huminstoffen untersucht. Zur Bewertung des Einflusses der Kreuzreaktivitäten wurden die Böden mit der 16 PAH-Mischung und mit Einzelverbindungen (Fluoranthren bzw. Phenanthren) dotiert.

4.2.2.1 Untersuchung von nativen Standardböden

Alle Standardböden (Kaldenkirchen, Scheyern, LUFA, Merzenhausen, Bouzule) wurden in den Test-Kits mit je 7-10 Proben analysiert. Als Referenzwerte wurden die Mittelwerte aus Mehrfachbestimmungen ($n = 3-4$) der Standardböden nach der konventionellen Methode zugrundegelegt (vgl. Kap. 4.1).

Im **Ris^c Soil Test** wurden die Böden hinsichtlich der Entscheidungsbereiche 1 ppm und 10 ppm untersucht.

Die Zuordnung der Proben war, bezogen auf die mit der Referenzmethode bestimmten Werte, in fast allen Meßreihen richtig, von 39 Proben (77 Messungen) zeigte nur eine Probe einen Überbefund (Tabelle 24). Der Anteil an Falschanalysen bezogen auf 39 Proben betrug etwa 3%.

Für die Böden Kaldenkirchen, Scheyern, Merzenhausen und Bouzule wurden alle Proben richtig mit <1 ppm und <10 ppm bewertet.

Bei der Untersuchung des Bodens LUFA (Referenzwert 0.54 ppm) wurde eine Probe mit dem Ergebnis >10 ppm bewertet. Die Messung des Röhrchens im Photometer wurde wiederholt und zeigte dann einen Absorptionswert, der die Probe dem Bereich <10 ppm zuordnet. Möglicherweise wurde die erste Messung durch Verschmutzung des Röhrchens (z.B. Fingerabdrücke) gestört.

Wurden die Kategorien „ \leq “ bzw. „ \geq “ in die Bewertung mit einbezogen, so zeigte eine Probe des Bodens Scheyern das Ergebnis ≤ 1 ppm und eine Probe des Bodens Merzenhausen das Ergebnis ≤ 10 ppm. Beide Zuordnungen sind als Überbefunde zu bewerten.

Tabelle 24: Tabelle: Ris^c Soil Test, Standardböden

	Kaldenkirchen	Scheyern I	LUFA	Merzenhausen	Bouzule
Referenzwert ^a [ppm]	0.33 ± 0.01	0.17 ± 0.05	0.54 ± 0.03	5.99 ± 1.41	4.33 ± 0.27
Probe	Testergebnis [ppm]				
1	<1, <10	<1, <10	<1 ^b	>1, <10	>1, <10
2	<1, <10	<1, <10	<1, <10	>1, <10 (≤)	>1, <10
3	<1, <10	<1, <10	<1, >10 ^c	>1, <10	>1, <10
4	<1, <10	<1, <10	<1, <10	>1, <10	>1, <10
5	<1, <10	<1 (≤), <10	<1, <10	>1, <10	>1, <10
6	<1, <10	<1, <10	<1, <10	>1, <10	>1, <10
7	<1, <10	<1, <10	<1, <10	>1, <10	>1, <10
8	<1, <10	<1, <10	–	>1, <10	>1, <10
p*	–	–	1 (10) ^c	–	–
n*	–	–	–	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n); in Klammern der betroffene Bereich

a) Referenzanalyse der Böden $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy (Kap. 4.1)

b) im Bereich 10 ppm Durchführungsfehler

c) Wiederholung der Detektion ergab <10 ppm

Das PAH-Profil der untersuchten Böden war ähnlich, da als Hauptquelle der Belastung die Deposition aus der Atmosphäre zu nennen ist. Für die Verbindungen mit den höchsten Kreuzreaktivitäten im Test, ergaben sich z.T. Unterschiede in ihrem prozentualen Anteil an der Summenkonzentration ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy). Diese Unterschiede bedingten, daß der theoretisch vom Test erfaßbare Anteil an der Summenkonzentration zwischen 36% und 45% variierte. Die mit der Referenzmethode ermittelten PAH-Summenkonzentrationen waren jedoch für alle Böden relativ weit von den untersuchten Entscheidungsgrenzen entfernt, so daß sich der Einfluß der Kreuzreaktivitäten in Form von Unterbefunden nicht auswirkte.

Im **PAH RaPID Assay** wurden von jedem Standardboden 10 Proben analysiert. Die Extrakte der Böden Merzenhausen und Bouzule wurden zusätzlich verdünnt, dennoch lagen die Ergebnisse geringfügig außerhalb des Testbereiches.

Bei der Messung der insgesamt 50 Proben wurden praktisch nur Überbefunde und ein Unterbefund erhalten. Die Mittelwerte der immunochemischen Analyse der Böden sind in Abbildung 13 dargestellt.

Mit Ausnahme der Meßreihe Scheyern wurden in den Meßreihen der Standardböden Variationskoeffizienten von 12 bis 14% erhalten. Der hohe Variationskoeffizient (56%) für den Boden Scheyern wurde hauptsächlich durch ein Testergebnis (4.4 ppm) verursacht, das wesentlich höher lag als der Mittelwert der übrigen Messungen

(1.4 ppm). Da jedoch auch in der HPLC-Analyse des entsprechenden Extraktes ein gegenüber den anderen Extrakten erhöhter PAH-Summenwert erhalten wurde (Anhang Tabelle A 6), wurde der Wert in der Testauswertung nicht eliminiert. Vielmehr muß von einer inhomogenen Probe ausgegangen werden.

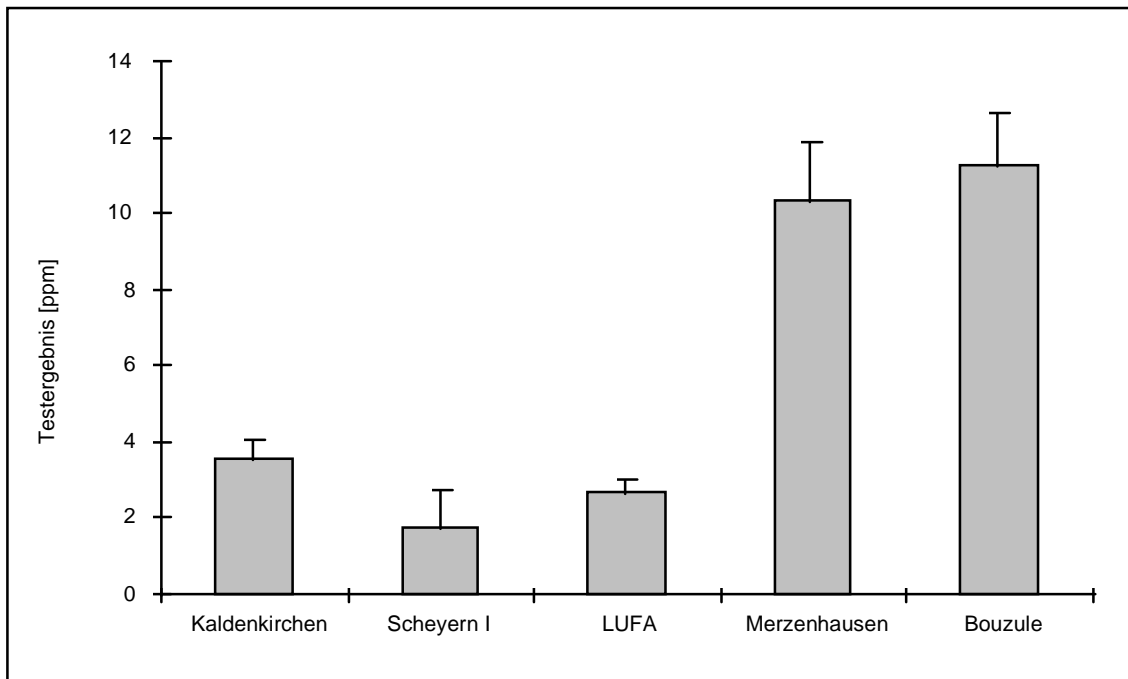


Abbildung 13: PAH RaPID Assay, Standardböden (n = 10)

Beim Vergleich der Testergebnisse mit dem in der Referenzanalyse ermittelten PAH-Gehalt der Böden waren die Responsefaktoren innerhalb einer Bodenart im allgemeinen konstant (Tabelle 25). Jedoch variierte der Responsefaktor mit der Bodenart.

Für die Analyse des Bodens Kaldenkirchen lag der Responsefaktor bezogen auf den durch Referenzanalyse ermittelten Gehalt des Bodens bei 10.6. Der Boden Scheyern, der von den ausgewählten Standardböden in der Referenzanalyse geringste PAH-Belastung aufwies, zeigte im Test einen Responsefaktor von 8.6. Eine Ausnahme bildete die Probe 7 (Testergebnis 4.4 ppm) mit einem Responsefaktor von 26.3. Der erhöhte Responsefaktor war jedoch, wie bereits erwähnt, durch eine Inhomogenität in der Probe bedingt und wurde bei der Berechnung des mittleren Responsefaktors nicht berücksichtigt.

Der Responsefaktor für den Boden LUFA lag im Mittel bei Faktor 5. Eine Probe des Bodens wurde im Test als unbelastet identifiziert. Die chromatographische Analyse

des Methanolextraktes dieser Probe zeigte jedoch eine PAH-Summenkonzentration von 0.3 ppm (Anhang Tabelle A 6), so daß hier ein Unterbefund vorlag.

Die Böden Merzenhausen und Bouzule zeigten Responsefaktoren, die im Mittel bei 1.7 bzw. 2.6 lagen.

Betrachtet man die PAH-Profile der eingesetzten Böden, so werden anhand der Kreuzreaktivitäten Ergebnisse erwartet, die um 30 bis 60% gegenüber den Referenzwerten erhöht sind.

Tabelle 25: PAH RaPID Assay, Standardböden

	Kaldenkirchen	Scheyern I	LUFA	Merzenhausen	Bouzule
Referenzwert ^a [ppm]	0.33 ± 0.01	0.17 ± 0.05	0.54 ± 0.03	5.99 ± 1.41	4.33 ± 0.27
Testergebnis [ppm]					
n=10	3.5	1.7	2.7 ^d	10.3	11.3
s	0.50	0.97	0.36	1.50	1.33
Vk [%]	14	56	14	14	12
Responsefaktor ^b	10.6	8.6 ^c	5.0	1.7	2.6
s	1.49	1.81	0.68	0.25	0.31
Vk [%]	14	21	14	14	12
p*	10	10	9	10	10
n*	–	–	1	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Böden $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy; (Kap. 4.1)

b) bzgl. Referenzwert

c) Probe 7 nicht ausgewertet

d) Probe 6: n.n.

Im **DTech PAH Test** wurden von jedem Standardboden acht Proben bestimmt.

Von insgesamt 40 untersuchten Proben wurden 14 Proben (35%) richtig bewertet, wenn von den entsprechenden Referenzwerten der Böden ausgegangen wird. Die Falschanalysen unterteilen sich in 22 Überbefunde (55%) und vier Unterbefunde (10%).

Theoretischen Überlegungen zufolge sollten überwiegend Unterbefunde auftreten, da im Test bedingt durch die Kreuzreaktivitäten nur etwa 38% bis 46% der vorliegenden PAH-Konzentration erfaßt werden können. Die Praxis zeigte jedoch in dieser Untersuchungsreihe mehrheitlich Überbefunde.

Die starken Variationen, denen der Test unterliegt, wurden insbesondere bei der Untersuchung des Bodens Bouzule deutlich. Die Ergebnisse der acht Messungen lagen über vier der sechs möglichen Bereiche verteilt (Tabelle 26).

Die Ergebnisse für den Boden Merzenhausen zeigten ebenfalls eine starke Streuung. Ursache waren neben der testbedingten Abweichung unter Umständen Inhomogenitäten im Probenmaterial, wie die Standardabweichung des Referenzwertes vermuten ließ. Unter Berücksichtigung dieser Standardabweichung wurden für den Boden Merzenhausen sowohl Einteilungen in den Bereich 1-5 ppm als auch in den Bereich 5-10 ppm als richtig bewertet.

Tabelle 26: DTech PAH Test, Standardböden

	Kaldenkirchen	Scheyern I	LUFA	Merzenhausen	Bouzule
Referenzwert ^a [ppm]	0.33 ± 0.01	0.17 ± 0.05	0.54 ± 0.03	5.99 ± 1.41	4.33 ± 0.27
Probe	Testergebnis [ppm]				
1	1-5	0.6-1	1-5	>25	1
2	0.6-1	<0.6	1-5	1	5-10
3	< 0.6	<0.6	1-5	10-25	1-5
4	< 0.6	<0.6	1-5	>25	0.6-1
5	0.6-1	0.6-1	0.6-1	5-10	>25
6	0.6-1	<0.6	<0.6	0.6-1	>25
7	0.6-1	<0.6	0.6-1	1-5	5-10
8	0.6-1	<0.6	1-5	1-5	1-5
p*	6	2	7	3	4
n*	–	–	–	2	2

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Böden, $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy (Kap. 4.1)

4.2.2.2 Untersuchung von dotierten Standardböden

Die Standardböden (Kaldenkirchen, Scheyern, LUFA) mit einer ursprünglichen PAH-Kontamination <1ppm ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) wurden mit dem 16 PAH-Standard und mit den Verbindungen Fluoranthren und Phenanthren dotiert. Zur Bewertung der Testergebnisse wird jeweils der Mittelwert der mit der Referenzmethode analysierten Splitproben (Referenzwert) herangezogen. Die Ergebnisse der Referenzanalyse und der chromatographischen Analyse der Testextrakte sind im Anhang dargestellt.

Im **Ris^c Soil Test** wurden die dotierten Böden an den Entscheidungsbereichen 1 ppm und 10 ppm untersucht. Die Böden wurden mit 10 ppm der PAH-Mischung oder der Verbindungen Fluoranthren bzw. Phenanthren dotiert.

Dotierung mit 16 PAH

Alle Proben, die mit der PAH-Mischung dotiert waren, wurden im Test dem Gehalt >1 ppm zugeordnet. Im Bereich 10 ppm wurden alle Proben des Bodens Kaldenkirchen mit <10 ppm bewertet. Auch für die Matrices Scheyern bzw. LUFA wurden die Proben überwiegend dem Gehalt <10 ppm zugeordnet. Je eine Probe dieser Böden wurde im Test mit >10 ppm bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 dargestellt. Die Bewertungskategorien „≤“ und „≥“ sind in Klammern angegeben, sie wurden jedoch nicht in die Auswertung einbezogen.

Bezogen auf die Referenzanalyse der Splitproben waren die Testergebnisse überwiegend richtig. Bei der Messung von insgesamt 18 Proben lag der Anteil an Überbefunden bei 11%, Unterbefunde wurden nicht erhalten.

Tabelle 27: Ris^c Soil Test, Standardböden (Dotierung 16 PAH)

Probe	Dotierung 10 ppm Σ 16 PAH		
	Testergebnis [ppm]		
	Kaldenkirchen	Scheyern II	LUFA
1	>1, <10	>1, >10 (≥)	>1, <10 (≤)
2	>1, <10	>1, <10 (≤)	>1, <10 (≤) ^b
3	>1, <10	>1, <10	>1, >10 (≥)
4	>1, <10	>1, <10	>1, <10
5	>1, <10	–	>1, <10
6	>1, <10 (≤)	–	>1, <10 (≤)
7	>1, <10	–	–
8	>1, <10	–	–
Splitproben	n = 3	n = 2	n = 3
Referenzwert ^a [ppm]	8.2	7.9	8.3
s	0.58	0.32	0.66
Vk [%]	7	4	8
p*	–	1 (10)	1 (10)
n*	–	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n); in Klammern der betroffene Bereich

a) Referenzanalyse der Splitproben Σ 15 PAH, ohne Acy

b) PAH-Gehalt im Methanolextrakt \geq 10 ppm (Anhang, Tabelle A 8)

Dotierung mit Fluoranthen

Im Ris^c Soil Test beträgt die Kreuzreaktivität für die Verbindung Fluoranthen 73%, so daß bei einer Dotierung mit Fluoranthen als Einzelsubstanz Unterbefunde erwartet wurden.

Die Proben der mit Fluoranthren dotierten Böden wurden im Entscheidungsbereich 1 ppm immer dem Gehalt >1 ppm zugeordnet. Im Entscheidungsbereich 10 ppm lieferte eine Probe des Bodens Kaldenkirchen das Ergebnis >10 ppm, alle anderen Proben zeigten das Ergebnis <10 ppm. Die Proben der Böden Scheyern und LUFA wurden durchgängig dem Bereich <10 ppm zugeordnet. Unter Einbeziehung der Kategorien „≤“ und „≥“ werden besonders für den Boden LUFA mehrere Zuordnungen zum Ergebnis ≤10 ppm erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 dargestellt.

Bezüglich der Referenzanalyse der Splitproben wurden (ohne Einbeziehung der Kategorien „≤“ bzw. „≥“) überwiegend richtige Ergebnisse und ein Überbefund erhalten. Der Anteil an Falschanalysen betrug damit bei 18 Proben ca. 6%.

Tabelle 28: Ris^c Soil Test, Standardböden (Dotierung Fluoranthren)

Probe	Dotierung 10 ppm Fluoranthren		
	Testergebnis [ppm]		
	Kaldenkirchen	Scheyern II	LUFA
1	>1, <10	>1, <10	>1, <10 (≤)
2	>1, <10 (≤)	>1, <10	>1, <10
3	>1, <10	>1, <10	>1, <10 (≤) ^b
4	>1, >10 (≥)	>1, <10	>1, <10(≤)
5	>1, <10 (≤)	>1, <10	>1, <10 (≤) ^b
6	>1, <10	>1, <10	>1, <10 ^b
Splitproben	n = 3	n = 3	n = 3
Referenzwert ^a [ppm]	8.3	9.6	9.1
s	0.61	0.13	0.33
Vk [%]	7	1	4
p*	1 (10)	–	–
n*	–	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n); in Klammern der betroffene Bereich

a) Referenzanalyse der Splitproben Σ15 PAH, ohne Acy

b) PAH-Gehalt im Methanolextrakt ≥10 ppm (Anhang Tabelle A 9)

Dotierung mit Phenanthren

Die Proben der mit 10 ppm Phenanthren dotierten Böden zeigten im Ris^c Soil Test für alle Matrices am Entscheidungsbereich 1 ppm einen Gehalt >1 ppm.

Am Entscheidungsbereich 10 ppm wurde für den Boden Kaldenkirchen mit einer Ausnahme (>10 ppm) das Ergebnis <10 ppm erhalten.

Zwei Proben des Bodens Scheyern zeigten das Ergebnis >10 ppm, den verbleibenden vier Proben wird der Gehalt <10 ppm zugeordnet. Die Kategorie ≤ bzw. ≥10 ppm

wurde bei der Untersuchung des Bodens Scheyern nicht gewählt, da die Differenz der beiden Teststandards >0.1 war (vgl. Kap. 3.1.2).

Die Proben des Bodens LUFA wurden zu gleichen Teilen den Kategorien >10 ppm und <10 ppm zugeordnet.

Bezüglich der Referenzanalyse der Splitproben wurden überwiegend richtige Ergebnisse und sechs Überbefunde erhalten. Der Anteil an Falschanalysen bei der Analyse von 18 Proben betrug somit 33%.

Tabelle 29: Ris^c Soil Test, Standardböden (Dotierung Phenanthren)

Probe	Dotierung 10 ppm Phenanthren		
	Testergebnis [ppm]		
	Kaldenkirchen	Scheyern II	LUFA
1	>1, <10 (≤)	>1, >10	>1, >10 (≥)
2	>1, <10 (≤)	>1, <10 ^b	>1, <10 (≤)
3	>1, <10 (≤)	>1, <10 ^b	>1, >10 (≥) ^b
4	>1, <10 (≤)	>1, >10	>1, <10 (≤)
5	>1, <10 (≤)	>1, <10	>1, <10 ^b
6	>1, >10 (≥)	>1, <10	>1, >10 (≥) ^b
Splitproben	n = 4	n = 3	n = 3
Referenzwert ^a [ppm]	6.9	8.5	9.5
s	0.23	0.25	0.15
Vk [%]	3	3	2
p*	1 (10)	2 (10)	3 (10)
n*	–	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n); in Klammern der betroffene Bereich

a) Referenzanalyse der Splitproben Σ 15 PAH, ohne Acy

b) PAH-Gehalt im Methanolextrakt \geq 10 ppm (Anhang, Tabelle A 10)

Phenanthren wird im Test als Standard eingesetzt und hat nach Anthracen (123%) die zweithöchste Kreuzreaktivität (100%), so daß für die Meßreihen mit Phenanthren-Dotierung Ergebnisse in der Kategorie „= 10 ppm“ zu erwarten wären.

Allgemein ist in der Testauswertung jedoch die Zuordnung der Proben in die Kategorien „kleiner“ oder „größer“ als der Standard vorgesehen. Die Bewertung einer Probe mit „gleich“ dem Gehalt des Standards ist grundsätzlich möglich, jedoch setzt dies eine große Genauigkeit der Messungen voraus, für die der Test nicht unbedingt konzipiert wurde. Läßt man demzufolge nur die Kategorien „>“ bzw. „< 10 ppm“ zu, so ist für eine Dotierung mit Phenanthren unter statistischen Gesichtspunkten mit einer Gleichverteilung in beiden Kategorien zu rechnen.

Die Gleichverteilung wurde beim Boden LUFA beobachtet, für die anderen Matrices lagen die Ergebnisse dagegen überwiegend im Bereich <10 ppm. Die chromatographisch ermittelte Summenkonzentration in den Testextrakten lag z.T. bei >10 ppm (Anhang, Tabelle A 10), wobei dies auch für den Boden Scheyern festgestellt wurde, für den keine Gleichverteilung in die beiden Kategorien auftrat.

Im Ris^c Soil Test wurden basierend auf diesen Testreihen keine Matrixeinflüsse festgestellt. Aufgrund des groben Rasters, in das die Proben eingeteilt werden, kommen Matrixeinflüsse und auch andere Störfaktoren weniger zum Tragen.

Die chromatographische Analyse der im Test eingesetzten Methanolextrakte (Anhang, Tabelle A 8 bis A10) zeigte z.T. Summenkonzentrationen ≥ 10 ppm ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy). Im Test wurden für diese Proben jedoch sowohl Zuordnungen zum Bereich <10 ppm als auch zum Bereich >10 ppm erhalten. Ebenso wurden Extrakte, deren chromatographisch bestimmter PAH-Gehalt <10 ppm lag, im Test dem Bereich >10 ppm zugeordnet. Insgesamt zeigte der Test somit eine Unschärfe, wenn sich die Konzentration in den Proben vom untersuchten Entscheidungsbereich nur wenig unterschied.

Für die Untersuchungen mit dem **PAH RaPID Assay** wurden die Böden Kaldenkirchen, LUFA und Scheyern mit 2.5 ppm der PAH-Mischung und 2.5 ± 0.5 ppm Fluoranthren bzw. Phenanthren dotiert. Der Boden Kaldenkirchen wurde außerdem mit 10 ppm PAH-Mischung und der beiden Einzelverbindungen dotiert.

Dotierung mit 16 PAH

Bei der Dotierung mit der PAH-Mischung wurden bezüglich des Referenzwertes (Mittelwert der HPLC-Analyse der Splitproben) ausnahmslos Überbefunde festgestellt. Die Ergebnisse lagen beim überwiegenden Teil der Messungen außerhalb des Testbereiches.

Für die mit 2.5 ppm ($\Sigma 16$ PAH) dotierte Matrix Kaldenkirchen lag der Responsefaktor im Test bezogen auf den Referenzwert im Mittel bei 6.1. Für die Böden Scheyern und LUFA wurde ein Responsefaktor von 2.3 bzw. 3.1 bezüglich der Referenzwerte festgestellt.

Anhand der Ergebnisse, die in Tabelle 30 dargestellt sind, läßt sich ein Einfluß der Bodenmatrix auf das Testergebnis ableiten.

Tabelle 30: PAH RaPID Assay, Standardböden (Dotierung 16 PAH)

	Dotierung 10 ppm Σ 16 PAH Kaldenkirchen n = 15		Dotierung 2.5 ppm Σ 16 PAH Kaldenkirchen Scheyern II LUFA n = 6 n = 4 n = 6	
Testergebnis [ppm]	24.5	14.3	4.5	7.4
s	4.50	1.96	1.35	0.33
Vk [%]	18	14	30	4
Splitproben	n = 4	n = 3	n = 1	n = 3
Referenzwert ^a [ppm]	7.4	2.4	2.0	2.4
s	0.32	0.11	–	0.16
Vk [%]	4	5	–	7
Responsefaktor ^b	3.3	6.1	2.3	3.1
s	0.61	0.84	0.68	0.14
Vk [%]	18	14	30	4
p*	15	6	4	6
n*	–	–	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Splitproben Σ 15 PAH, ohne Acy

b) bzgl. Referenzwert

Die Matrix Kaldenkirchen wurde außerdem mit 10 ppm der PAH-Mischung dotiert und im Test untersucht. Da die Dotierung 10 ppm den Testbereich (0.2-5 ppm) überschreitet, wurden die Proben vor der Messung verdünnt. Bezüglich des Referenzwertes wurde hier ein mittlerer Responsefaktor von 3.3 erhalten.

Der kleinere Responsefaktor im Vergleich zu dem mit 2.5 ppm dotierten Boden Kaldenkirchen ist wohl überwiegend dadurch bedingt, daß die höher dotierten Proben (10 ppm) vor der Messung verdünnt wurden und so der Einfluß der Matrix vermindert wurde.

Dotierung mit Fluoranthen

Die Kreuzreaktivität für Fluoranthen beträgt im PAH RaPID Assay 351%, so daß bei der Analyse der mit Fluoranthen dotierten Böden Überbefunde zu erwarten sind. Insgesamt wurden bei allen Messungen Überbefunde bezüglich des Referenzwertes erhalten (Tabelle 31). Die Ergebnisse lagen überwiegend außerhalb des Testbereiches. Aus drei Meßreihen (Kaldenkirchen 10 ppm, Kaldenkirchen 2.5 ppm und Scheyern 2.5 ppm) wurde je ein Wert durch den Grubbs-Test (vgl. Anhang) als Ausreißer identifiziert und in der Auswertung eliminiert.

Die Responsefaktoren waren im Vergleich zur Dotierung mit der PAH-Mischung für die Böden Kaldenkirchen (Dotierung 2.5 ppm) und Scheyern erhöht. Für den Boden LUFA wurde, wie bei der Dotierung mit der PAH-Mischung, ein Responsefaktor von 3.1 erhalten.

Die Untersuchung der Matrix Kaldenkirchen in zwei Dotierungen (2.5 ppm und 10 ppm Fluoranthren) zeigte verschiedene Responsefaktoren. Der Responsefaktor bezogen auf den Referenzwert lag für den mit 2.5 ppm Fluoranthren dotierten Boden bei 6.8. Wurde der Boden Kaldenkirchen mit 10 ppm Fluoranthren dotiert, so wurde ein Responsefaktor von 2.8 ermittelt. Da die Proben der höheren Dotierung vor der Messung verdünnt wurden, lagen letztendlich bei beiden Meßreihen im Test vergleichbare Konzentrationen vor. Die Verdünnung der Proben führt zu einer Herabsetzung des Matrixeinflusses, was sich in einem geringeren Responsefaktor zeigt.

Tabelle 31: PAH RaPID Assay, Standardböden (Dotierung Fluoranthren)

	Dotierung 10 ppm Fluoranthren Kaldenkirchen n = 5 ^c	Dotierung 2.5 ppm Fluoranthren Kaldenkirchen n = 5 ^c	Scheyern II n = 5 ^c	LUFA n = 6
Testergebnis [ppm]	25.7	23.1	6.9	9.2
s	2.75	1.55	0.36	1.63
Vk [%]	11	7	5	18
Splitproben	n = 4	n = 3	n = 3	n = 2
Referenzwert ^a [ppm]	9.1	3.4	2.5	3.0
s	0.70	0.27	0.01	0.45
Vk [%]	8	8	1	15
Responsefaktor ^b	2.8	6.8	2.8	3.1
s	0.30	0.46	0.15	0.55
Vk [%]	11	7	5	18
p*	5	5	5	6
n*	–	–	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Splitproben $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy

b) bzgl. Referenzwert

c) ein Wert wurde als Ausreißer (Grubbs-Test) eliminiert

Dotierung mit Phenanthren

Bei der Dotierung mit Phenanthren wurden in praktisch allen Messungen Überbefunde erhalten. Die Testergebnisse lagen in den Meßreihen Kaldenkirchen und LUFA

(Dotierung 2.5 ppm) außerhalb des Testbereiches. Aus der Meßreihe für den Boden LUFA wurde ein Wert durch den Grubbs-Test als Ausreißer bestätigt und vor der Auswertung eliminiert.

Im Vergleich zu den vorhergehenden Meßreihen mit 16 PAH bzw. Fluoranthren-Dotierung, lagen die Responsefaktoren bei einer Dotierung mit Phenanthren auf einem niedrigeren Niveau. Für den Boden Kaldenkirchen (Dotierung 2.5 ppm) lag der Responsefaktor im Mittel bei 3.8. Die Matrizes Scheyern und LUFA zeigten Responsefaktoren von 1.6 bzw. 1.9 (Tabelle 32).

Tabelle 32: PAH RaPID Assay, Standardböden (Dotierung Phenanthren)

	Dotierung		Dotierung	
	10 ppm Phenanthren Kaldenkirchen n = 6	2.5 ppm Phenanthren Kaldenkirchen n = 6	Scheyern II n = 6	LUFA n = 5 ^c
Testergebnis [ppm]	15.9	13.2	3.9	6.0
s	2.45	2.46	0.78	0.81
Vk [%]	15	19	20	13
Splitproben	n = 4	n = 3	n = 3	n = 3
Referenzwert ^a [ppm]	8.5	3.4	2.5	3.2
s	0.36	0.23	0.11	0.63
Vk [%]	4	7	4	20
Responsefaktor ^b	1.9	3.8	1.6	1.9 ^c
s	0.29	0.71	0.32	0.26
Vk [%]	15	19	20	13
p*	6	6	6	5
n*	–	–	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Splitproben Σ 15 PAH, ohne Acy

b) bzgl. Referenzwert

c) ein Wert wurde als Ausreißer (Grubbs-Test) eliminiert

Der Boden Kaldenkirchen zeigte bei einer Dotierung mit 10 ppm Phenanthren einen Responsefaktor von 1.9, während bei einer Dotierung mit 2.5 ppm Phenanthren der Responsefaktor 3.8 betrug. In der Meßreihe mit einer Dotierung von 10 ppm wurden die Proben zusätzlich vor der Messung verdünnt, so daß im Test in beiden Meßreihen Konzentrationen von vergleichbarer Höhe vorlagen. Der höhere Responsefaktor bei der Dotierung mit 2.5 ppm war demnach überwiegend auf Matrixeffekte zurückzuführen, da hier die Proben nicht zusätzlich verdünnt wurden.

Allein unter theoretischen Gesichtspunkten betrachtet, sollten für eine Dotierung mit Phenanthren in diesem Test Überbefunde nicht auftreten, da die Kreuzreaktivität für Phenanthren 100% beträgt und außerdem im Test ein Phenanthrenstandard eingesetzt wird. Daß dennoch Responsefaktoren >1 erhalten werden, ist zu einem Teil auf die Matrizes zurückzuführen, jedoch sind auch andere Einflußfaktoren denkbar, da bei der Untersuchung von Standardlösungen ebenfalls Überbefunde beobachtet wurden.

Die Untersuchungsreihen zur Selektivität zeigten, daß die Testergebnisse im PAH RaPID Assay in verschiedener Weise beeinflusst werden.

Der Einfluß der Kreuzreaktivitäten wurde beim Vergleich der mit den Einzelverbindungen dotierten Böden deutlich und spiegelte sich in den unabhängig von der untersuchten Matrix geringeren Responsefaktoren für die mit Phenanthren dotierten Böden wider.

Wie Abbildung 14 zeigt, läßt sich aus den Ergebnissen dieser Untersuchungsreihe zudem ein Einfluß der Matrix auf die Messung mit dem PAH RaPID Assay ableiten. Die Matrixeinflüsse können grundsätzlich durch eine höhere Verdünnung der Proben vermindert werden.

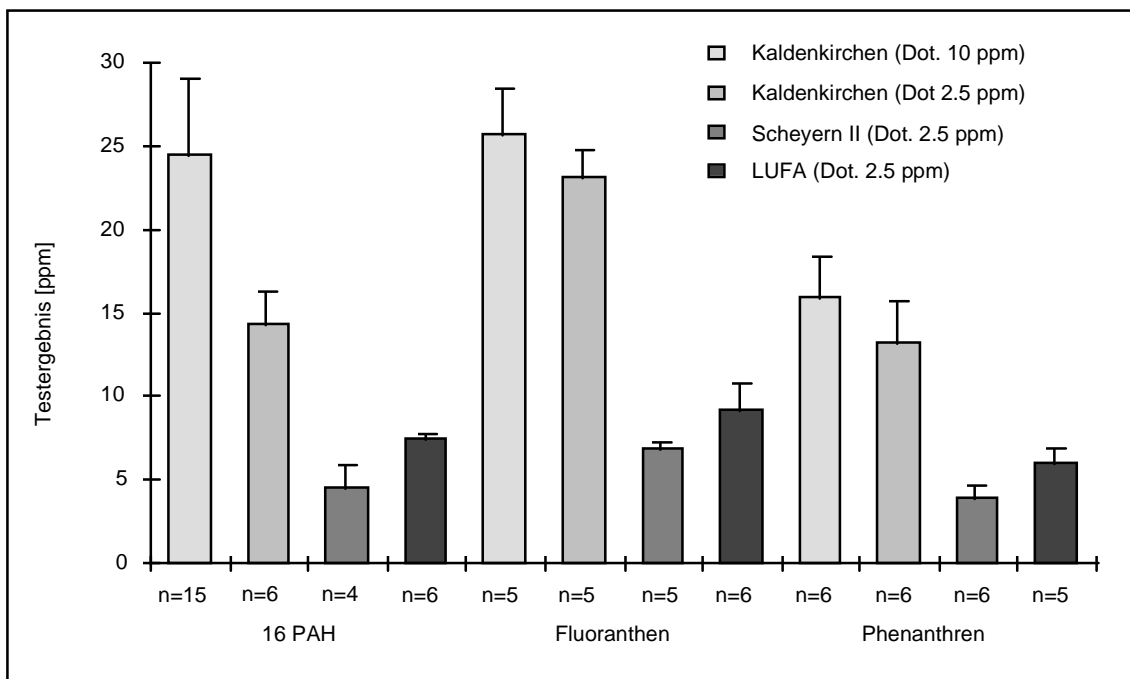


Abbildung 14: PAH RaPID Assay, Dotierung der Standardböden mit 16 PAH, Fluoranthen und Phenanthren

Im **DTech PAH Test** wurde der Boden Kaldenkirchen mit einer Dotierung von 10 ppm der PAH-Mischung bzw. der Einzelverbindungen Fluoranthren und Phenanthren untersucht. Die Böden Scheyern und LUFA wurden mit 4 ppm der PAH-Mischung sowie der Verbindungen Fluoranthren und Phenanthren dotiert.

Dotierung mit 16 PAH

Die Untersuchung des Bodens Kaldenkirchen, der mit 10 ppm der PAH-Mischung dotiert wurde, lieferte Ergebnisse, die eine breite Streuung aufwiesen. Dem Bereich 0.6-1 ppm wurden vier Proben, dem Bereich 1-5 ppm wurde eine Probe und dem Bereich 5-10 ppm wurden zwei Proben zugeordnet. Eine Probe zeigte einen Reflexionswert, der dem Ergebnis 1 ppm entspricht.

Für den Boden Scheyern wurden zwei der vier Proben dem richtigen Bereich 1-5 ppm zugeordnet, für die verbleibenden Proben wurde das Ergebnis 0.6-1 ppm erhalten.

Alle Proben (n = 6) des Bodens LUFA wurden in den richtigen Bereich (1-5 ppm) eingeteilt. Die Testergebnisse mit den entsprechenden Referenzwerten sind in Tabelle 33 dargestellt. Der Anteil an Falschanalysen betrug bei der Messung von 18 Proben 44%, wobei nur Unterbefunde erhalten wurden.

Unter Einbeziehung der Kreuzreaktivitäten war für eine Dotierung mit der 16 PAH-Mischung ein Unterbefund zu erwarten, da der Test nur weniger als 30% der dotierten Konzentration erfaßt.

Für die Matrices Kaldenkirchen und Scheyern wurde diese Erwartung bestätigt, mindestens die Hälfte der Messungen lieferte Unterbefunde. Dagegen wurden alle Proben des Bodens LUFA dem richtigen Bereich 1-5 ppm zugeordnet. Bei der Untersuchung des nativen Bodens LUFA wurde allerdings ebenfalls häufig das Ergebnis 1-5 ppm erhalten, so daß die richtigen Ergebnisse für den dotierten Boden LUFA auch das Resultat der bisher gezeigten Schwankungen innerhalb des Tests sein können.

Tabelle 33: DTech PAH Test, Standardböden (Dotierung 16 PAH)

Probe	Dotierung		LUFA
	10 ppm Σ 16 PAH	4 ppm Σ 16 PAH	
	Testergebnis [ppm]		
	Kaldenkirchen	Scheyern II	
1	0.6-1	1-5	1-5
2	5-10	0.6-1	1-5
3	0.6-1	0.6-1	1-5
4	0.6-1	1-5	1-5
5	5-10	–	1-5
6	1	–	1-5
7	0.6-1	–	–
8	1-5	–	–
Splitproben	n = 5	n = 2	n = 3
Referenzwert ^a [ppm]	8.1	3.1	3.4
s	0.33	0.21	0.33
Vk [%]	4	7	10
p*	–	–	–
n*	6	2	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Splitproben Σ 15 PAH, ohne Acy

Dotierung mit Fluoranthen

Die Testergebnisse wiesen in dieser Untersuchungsreihe allgemein eine Streuung über zwei oder mehr Ergebnisbereiche auf.

Von sechs Proben des mit 10 ppm Fluoranthen dotierten Bodens Kaldenkirchen wurden drei dem Bereich <0.6 ppm zugeordnet. Im Bereich 0.6-1 ppm lagen zwei Ergebnisse, eine Probe zeigte den Gehalt 1-5 ppm. Bezüglich des Referenzwertes waren alle Testergebnisse als Unterbefunde zu bewerten.

Für den Boden Scheyern (Dotierung 2.5 ppm) wurden drei der sechs Proben in den Bereich 5-10 ppm eingeteilt. Die verbleibenden Proben wurden dem richtigen Bereich 1-5 ppm zugeordnet. Die Untersuchung des Bodens Scheyern führte damit zu drei Überbefunden.

In der Meßreihe des Bodens LUFA (Dotierung 2.5 ppm) wurde für zwei Proben das Ergebnis 1-5 ppm erhalten, welches mit dem Referenzwert übereinstimmt. Von den übrigen Proben wurden drei in den Bereich 5-10 ppm und eine Probe in den Bereich 10-25 ppm eingeteilt. Für den Boden LUFA wurden damit mehrheitlich Überbefunde erhalten.

Die Testergebnisse und die entsprechenden Referenzwerte sind in Tabelle 34 dargestellt. Insgesamt lag der Anteil an Falschanalysen bei der Messung von 16 Proben bei 72%.

Tabelle 34:DTech PAH Test, Standardböden (Dotierung Fluoranthren)

Probe	Dotierung	Dotierung	
	10 ppm Fluoranthren	4 ppm Fluoranthren	
	Testergebnis [ppm]		
	Kaldenkirchen	Scheyern II	LUFA
1	<0.6	5-10	5-10
2	1-5	1-5	10-25
3	<0.6	5-10	5-10
4	<0.6	5-10	1-5
5	0.6-1	1-5	5-10
6	0.6-1	1-5	1-5
Splitproben	n = 4	n = 3	n = 3
Referenzwert ^a [ppm]	9.2	3.8	3.6
s	0.48	0.07	0.21
Vk [%]	5	2	6
p*	–	3	4
n*	6	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Splitproben $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy

Im Gegensatz zu den Untersuchungen der Böden Scheyern und LUFA wurden bezüglich der Referenzanalyse für den Boden Kaldenkirchen nur Unterbefunde erhalten. Da die Testergebnisse, wie die bisherigen Messungen zeigten, häufig Schwankungen aufwiesen, war nicht eindeutig festzustellen, ob die Unterbefunde für den Boden Kaldenkirchen auf einen Matrixeffekt zurückzuführen sind.

Dotierung mit Phenanthren

Bei einer Dotierung der Matrix Kaldenkirchen mit 10 ppm Phenanthren zeigten die Ergebnisse eine breite Streuung. Eine Probe wurde bezüglich des Referenzwertes dem richtigen Bereich 5-10 ppm zugeordnet. Die übrigen fünf Ergebnisse zeigten einen Unterbefund.

Die Meßergebnisse der mit 4 ppm Phenanthren dotierten Böden Scheyern und LUFA waren bezüglich der Referenzwerte überwiegend richtig. Für den Boden Scheyern wurde die gleiche Ergebnisverteilung wie bei der Dotierung mit Fluoranthren erhalten: je

drei Proben wurden dem richtigen Bereich 1-5 ppm und dem Bereich 5-10 ppm (Überbefund) zugeordnet.

Für den Boden LUFA wurden vier von sechs Proben in den richtigen Bereich 1-5 ppm eingeteilt. Den übrigen Proben wurde der Wert 1 ppm bzw. der Bereich 5-10 ppm zugeordnet. Die Testergebnisse und die Referenzwerte sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: DTech PAH Test, Standardböden (Dotierung Phenanthren)

Probe	Dotierung 10 ppm Phenanthren		Dotierung 4 ppm Phenanthren
	Testergebnis [ppm]		
	Kaldenkirchen	Scheyern II	LUFA
1	0.6-1	5-10	1-5
2	1-5	1-5	1
3	1	5-10	1-5
4	1	1-5	1-5
5	5-10	5-10	1-5
6	1-5	1-5	5-10
Splitproben	n = 4	n = 3	n = 3
Referenzwert ^a [ppm]	8.8	3.7	3.4
s	0.26	0.14	0.05
Vk [%]	3	4	1
p*	–	3	1
n*	5	–	1

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Splitproben $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy

In bezug auf die Referenzwerte sind bei der Betrachtung aller 18 Messungen acht Ergebnisse richtig. Desweiteren werden vier Überbefunde und sechs Unterbefunde erhalten. Der Anteil an Falschanalysen liegt demnach insgesamt bei 56%.

Unter Berücksichtigung der Kreuzreaktivität von Phenanthren (KR 2.5%) ist die geringe Zahl von Unterbefunden überraschend. Auch im Vergleich zur Dotierung mit Fluoranthren sind in den Ergebnissen kaum Unterschiede festzustellen, obwohl sich die beiden Verbindungen in ihren Kreuzreaktivitäten erheblich unterscheiden (Fluoranthren 100%). Eine Erklärung dafür kann der im Test eingesetzte Standard bieten. Als Standard wird im Test eine Mischung aus 56% Phenanthren, 22% Fluoranthren und 22% Pyren (Klöter, 1997) eingesetzt, so daß die Effekte der Kreuzreaktivitäten ausgeglichen werden.

Für den DTech PAH Test wurde auf der Grundlage dieser Untersuchungsreihen kein unmittelbarer Matrixeinfluß festgestellt. Da die Testergebnisse auch innerhalb einer Matrix z.T. große Schwankungen aufwiesen, konnte nicht deutlich zwischen Matrixeinflüssen und testbedingten Streuungen unterschieden werden.

4.2.2.3 Der Effekt verschiedener Huminstoffkonzentrationen

Huminstoffe können sowohl in der konventionellen als auch in der immunochemischen Analytik als Störkomponenten auftreten. In der konventionellen Analytik werden z.B. bei HPLC-Analysen mit UV-Detektion Überlagerungen der Zielsubstanzen durch Absorptionen der Huminstoffe beobachtet (Parrilla *et al.*, 1999). Im ELISA sind Affinitäten der Antikörper zu Huminstoffen (Ruppert *et al.*, 1992; Stearman & Wells, 1993) oder unspezifische Wechselwirkung mit den beteiligten Reagenzien möglich (Simon *et al.*, 1998). Häufig werden im Immunoassay Überbefunde in Gegenwart von Huminstoffen erhalten (Schneider *et al.*, 1995).

In den Versuchen zum Huminstoffeinfluß wurden verschiedene Konzentrationen (0.1 mg/l, 1 mg/l und 10 mg/l) eines Huminsäurestandardmaterials (IHSS) im Testpuffer eingestellt. Die PAH-Standardlösung in der entsprechenden mittleren Konzentration wurde als Probe analysiert.

Für die Bestimmung der Huminsäureblindwerte wurden im Testpuffer die IHSS-Konzentrationen 1 mg/l bzw. 10 mg/l eingestellt und als Probe das reine Extraktionsmittel (Methanol bzw. Isopropanol) eingesetzt. Ebenso wurde für die Huminsäureisolate der Standardböden (Kaldenkirchen, Scheyern, Merzenhausen, Bouzule) verfahren, es wurden jedoch nur Blindproben in Gegenwart der maximalen Konzentration (10 mg/l) untersucht.

Im **Ris[®] Soil Test** wurden die Huminsäureblindwerte im Entscheidungsbereich 1 ppm und in Gegenwart der Analyten in den Entscheidungsbereichen 1 ppm und 10 ppm getestet.

Für alle Huminsäureblindwerte (IHSS und Huminsäureisolate) zeigte der Test das Ergebnis <1 ppm (Anhang, Tabelle A 20). Die eingestellten Huminsäurekonzentrationen im Puffer hatten demnach keinen Einfluß auf das Meßergebnis.

Bei der Untersuchung der PAH-Standardlösung (10 ppm Σ 16 PAH) in Anwesenheit verschiedener Huminsäurekonzentrationen wurden alle Proben in den Bereich >1 ppm eingeteilt. Im Entscheidungsbereich 10 ppm wurden bei einer IHSS-Konzentration von 10 mg/l im Puffer vier Proben der PAH-Standardlösung dem Bereich <10 ppm zugeordnet, die übrigen zwei Proben zeigten das Ergebnis >10 ppm. Bei Hinzunahme

der Kategorien „ \leq “ bzw. „ \geq “ zeigte sich, daß die Mehrheit der Proben in eine dieser Kategorien eingeordnet wurde (Tabelle 36).

Bei IHSS-Konzentrationen von 0.1 mg/l und 1 mg/l im Puffer wurde je zwei Proben der PAH-Standardlösung der Gehalt >10 ppm zugeordnet, die übrigen Proben zeigen das Ergebnis <10 ppm. Die Einteilung in die Kategorien „ \leq “ bzw. „ \geq “ war bei diesen Meßreihen nicht möglich, da die Differenz der Standards >0.1 war (vgl. Kap. 3.1.2).

Tabelle 36: Ris^c Soil Test, Einfluß der Huminsäurekonzentration (IHSS)

Probe	Messung der PAH-Standardlösung (10 ppm $\Sigma 16$ PAH)		
	Testergebnis [ppm]		
	0.1 mg/l ^a IHSS	1 mg/l ^a IHSS	10 mg/l IHSS
1	$>1, >10$	$>1, <10$	$>1, >10 (\geq)$
2	$>1, <10$	$>1, >10$	$>1, <10 (\leq)$
3	$>1, >10$	$>1, >10$	$>1, <10$
4	$>1, <10$	$>1, <10$	$>1, >10 (\geq)$
5	$>1, ^b$	$>1, <10$	$>1, <10 (\leq)$
6	$>1, <10$	$>1, <10$	$>1, <10 (\leq)$
p*	2 (10)	2 (10)	2 (10)
n*	3 (10)	4 (10)	4 (10)

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n); in Klammern der betroffene Bereich

a) Einteilung in die Kategorie \leq bzw. \geq nicht möglich

b) Bereich 10 ppm nicht untersucht

Aus theoretischen Überlegungen wurden Ergebnisse im Bereich <10 ppm erwartet, da der Test (bei Gleichverteilung der 16 PAH) bedingt durch die Kreuzreaktivitäten nur 39% der vorliegenden Summenkonzentration erfaßt. Bei der Messung der reinen Standardlösung (vgl. Kap. 4.2.1.1) wurde das bestätigt. In Gegenwart von Huminsäuren wurden jedoch leicht erhöhte Werte erhalten. Da die reine Huminsäurelösung im Test kein meßbares Signal hervorrief, in Gegenwart von PAH aber ein Effekt auftrat, wird von einer Wechselwirkung zwischen Huminstoff und Analyten ausgegangen, die zu höheren Testergebnissen führte.

Im **PAH RaPID Assay** wurden im Puffer die Huminsäurekonzentrationen 0.1 mg/l, 1 mg/l und 10 mg/l eingestellt. Für die Meßreihen mit Analytzusatz wurde die Standardlösung in einer Konzentration von 2.5 ppm ($\Sigma 16$ PAH) als Probe eingesetzt.

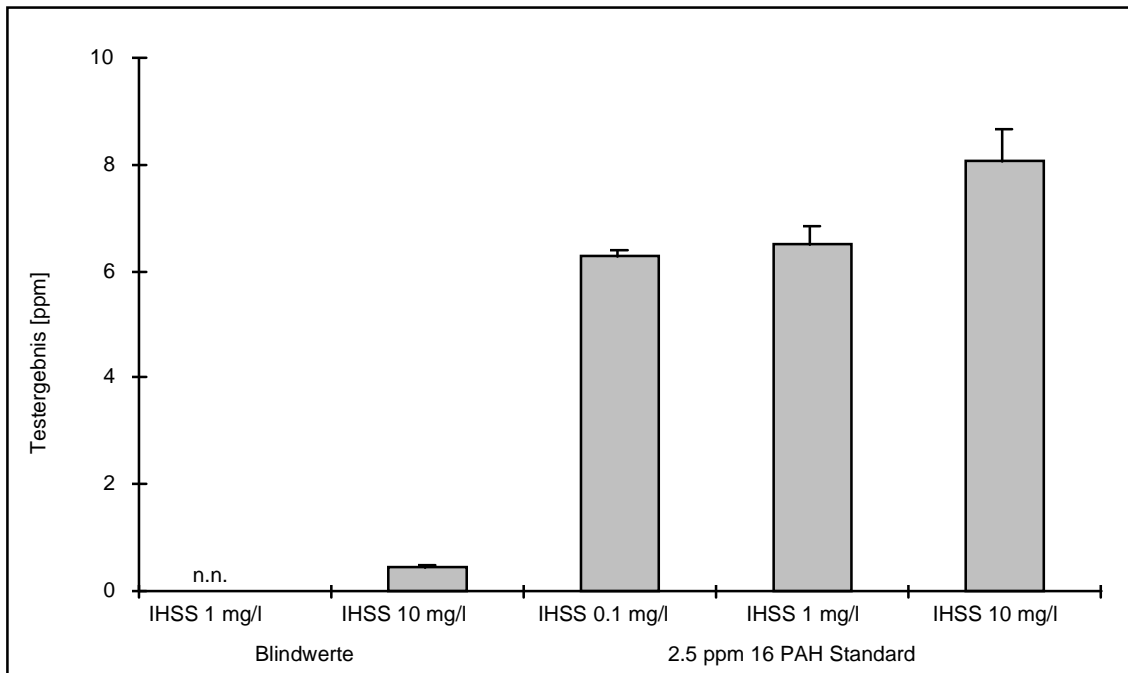


Abbildung 15: PAH RaPID Assay, Einfluß der Huminsäurekonzentration (IHSS)

Für den IHSS-Blindwert (Anhang, Tabelle A 22) der Konzentration 1 mg/l wurden Meßwerte unterhalb der Nachweisgrenze erhalten. Enthielt der Puffer 10 mg/l IHSS, zeigte der Test durchschnittlich Meßwerte von 0.4 ppm an (Anhang, Tabelle A 22). Eine Beeinflussung der Testergebnisse insbesondere bei höheren Huminsäurekonzentrationen war damit zu erwarten.

Tabelle 37: PAH RaPID Assay, Einfluß der Huminsäurekonzentration (IHSS)

	Messung der PAH-Standardlösung (2.5 ppm Σ 16 PAH)		
	0.1 mg/l IHSS n = 6	1 mg/l IHSS n = 6	10 mg/l IHSS n = 6
Testergebnis [ppm]	6.3	6.5	8.1
s	0.12	0.35	0.58
Vk [%]	2	5	7
Responsefaktor ^a	2.5	2.6	3.2
s	0.05	0.14	0.23
Vk [%]	2	5	7
p*	6	6	6
n*	–	–	–

a) bzgl. Konzentration der Standardlösung

Deutlich wurde der Huminsäureeinfluß, wenn die PAH-Standardlösung (2.5 ppm Σ 16 PAH) in Gegenwart verschiedener IHSS-Konzentrationen untersucht wurde. Der Testbereich wurde zwar wie bei den Messungen der reinen Standardlösung (vgl. Kap. 4.2.1.2) überschritten, dennoch waren die Ergebnisse der Meßreihen in Gegenwart der verschiedenen IHSS-Konzentrationen etwas höher (Tabelle 37).

Signifikant erhöhte Werte wurden bei maximaler IHSS-Konzentration (10 mg/l) erhalten. Im Mittel lagen die Testergebnisse bei 8.1 ppm (Vk 7%), während der Test für die reine Standardlösung den durchschnittlichen Gehalt 4.7 ppm (Vk 19%) anzeigte. Bei IHSS-Konzentrationen von 0.1 und 1 mg/l im Puffer lagen die Ergebnisse im Mittel bei 6.3 (Vk 2%) bzw. 6.5 ppm (Vk 5%). Insgesamt zeigte sich bei allen Untersuchungen der Standardlösung in Gegenwart von Huminsäure (IHSS) einen gegenüber der Messung der reinen Standardlösung erhöhten Responsefaktor.

Die Blindproben der Huminsäureisolate der Standardböden (Anhang, Tabelle A 22) zeigten im Test überwiegend das Ergebnis „n.n.“ (nicht nachgewiesen). Für das Isolat des Bodens Scheyern wurde bei drei Proben ein Testergebnis von <0.1 ppm erhalten. Eine Probe des Isolats des Bodens Merzhausen lieferte das Testergebnis 0.13 ppm. Alle Ergebnisse lagen jedoch unterhalb der Testgrenze, so daß ein signifikanter Einfluß der Huminsäureisolate auf das Testergebnis sich im Gegensatz zu den Messungen mit der IHSS-Standardsubstanz nicht ableiten ließ.

Der Einfluß der Huminsäurekonzentration wurde für den **DTech PAH Test** nicht untersucht, da zu diesem Zeitpunkt die Produktion des Tests bereits eingestellt war.

4.2.3 Robustheit der Test-Kits gegenüber Temperatureinfluß

Ein limitierender Faktor in der immunochemischen Analytik ist durch die Temperaturabhängigkeit der Messung und -beständigkeit der Test-Kits gegeben. Im Hinblick auf den angestrebten Einsatz als Feldmethode wird deshalb die Robustheit der Methode gegenüber dem Parameter Temperatur untersucht. In jedem Test-Kit wurde bei zwei Temperaturen (5°C und 35°C) die PAH-Standardlösung in einer mittleren Konzentration in sechs Proben bestimmt. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Analyse der Standardlösung bei Raumtemperatur (T = 21-22°C) herangezogen (vgl. Kap. 4.2.1).

Im **Ris^e Soil Test** wurde die PAH-Standardlösung in der Konzentration 10 ppm ($\Sigma 16$ PAH) eingesetzt und am Entscheidungsbereich 10 ppm untersucht.

Bei einer Temperatur von $T = 35^\circ\text{C}$ wurden alle Proben dem Bereich >10 ppm zugeordnet. Wurden die Messungen bei einer Temperatur von $T = 5^\circ\text{C}$ durchgeführt, so erfolgte die Zuordnung der Proben überwiegend in den Bereich <10 ppm. Nur zwei der sechs Proben erhielten das Ergebnis >10 ppm (Tabelle 38). Im Vergleich dazu lieferten bei Raumtemperatur ($T = 22^\circ\text{C}$) die Proben der Standardlösung ohne Ausnahme das Ergebnis <10 ppm, welches anhand der Kreuzreaktivitäten erwartet wurde.

Tabelle 38: Ris^e Soil Test, Temperatureinfluß

Probe	PAH-Standardlösung 10 ppm $\Sigma 16$ PAH		
	Testergebnis [ppm]		
	$T = 5^\circ\text{C}$	$T = 22^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$
1	<10 (\leq)	<10	>10
2	>10 (\geq)	<10	>10
3	>10 (\geq)	<10	>10
4	<10 (\leq)	<10	>10
5	<10 (\leq)	<10	>10
6	<10	<10	
p*	2	–	5
n*	4	6	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

Die Einteilung in die Kategorie „ \leq “ bzw. „ \geq “ war bei allen Messungen möglich, wurde aber nur bei der $T = 5^\circ\text{C}$ erreicht. Die Meßwerte bei $T = 35^\circ\text{C}$ und $T = 22^\circ\text{C}$ zeigten dagegen die deutliche Zuordnung in die Bereiche >10 ppm bzw. <10 ppm.

Die Meßergebnisse werden also durchaus durch Extremtemperaturen beeinträchtigt, so daß die Arbeiten vor Ort in einem Laborcontainer durchgeführt werden sollten. Vom Hersteller werden bezüglich der Arbeitstemperatur unterschiedliche Angaben gemacht. In der amerikanischen Testbeschreibung werden Temperaturen zwischen 4°C und 32°C empfohlen, während die deutsche Fassung einen Arbeitsbereich von $15\text{-}39^\circ\text{C}$ vorgibt.

Im **PAH RaPID Assay** wurde die PAH-Standardlösung in der Konzentration 2.5 ppm ($\Sigma 16$ PAH) eingesetzt. Die Testergebnisse lagen überwiegend außerhalb des Testbereiches. In Tabelle 39 sind Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Tabelle 39: PAH RaPID Assay, Temperatureinfluß

	PAH-Standardlösung (2.5 ppm $\Sigma 16$ PAH)		
	T = 5°C n = 6	T = 21°C n = 5	T = 35°C n = 6
Testergebnis [ppm]	7.3	4.7	5.2
s	3.97	0.88	0.49
Vk [%]	54	19	10
Responsefaktor ^a	2.9	1.9	2.1
s	1.59	0.35	0.20
Vk [%]	54	19	10
p*	6	5	6
n*	–	–	–

* Anzahl Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) bzgl. Konzentration der Standardlösung

Die Meßreihe bei T = 35°C lieferte im Mittel einen Wert von 5.2 ppm (Vk 10%), der nur wenig über dem bei Raumtemperatur (T = 21°C) erhaltenen Mittelwert von 4.7 ppm (Vk 19%) lag. Die Ergebnisse der Meßreihe bei T = 5°C zeigten dagegen Variationskoeffizienten von 54% und waren somit sehr inhomogen. Im allgemeinen wurden in den Messungen mit dem PAH RaPID Assay Variationskoeffizienten von maximal 30% ermittelt. Die Testergebnisse bei den verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 16 dargestellt.

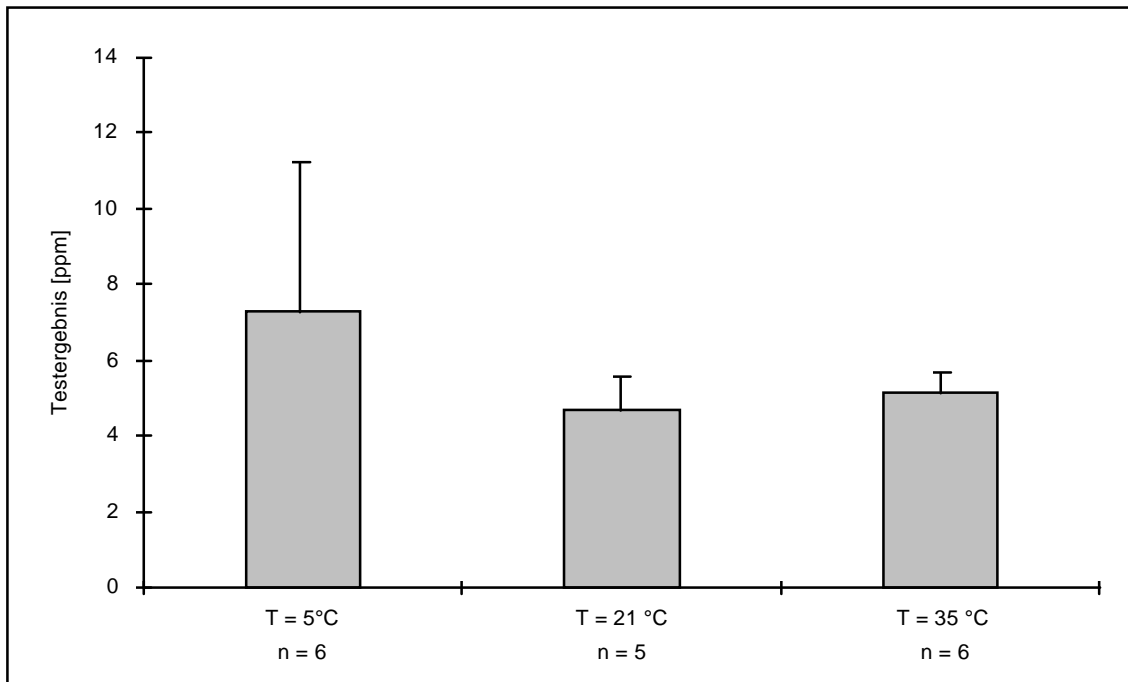


Abbildung 16: PAH RaPID Assay, Temperatureinfluß, PAH-Standardlösung (2.5 ppm $\Sigma 16$ PAH)

Die geringe Temperaturtoleranz des Tests wird ebenfalls bei einem Vergleich von Standardkurven einer Charge, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, deutlich (Abbildung 17). Insbesondere bei einer Temperatur von $T = 5^\circ\text{C}$ ist eine Verschiebung der Standardkurve gegenüber der bei Raumtemperatur ($T = 22^\circ\text{C}$) zu beobachten. Die Leistungsfähigkeit des Tests ist bei einer Temperatur von $T = 5^\circ\text{C}$ demnach eingeschränkt. Vom Hersteller wird ein optimaler Temperaturbereich für die Testdurchführung nicht angegeben.

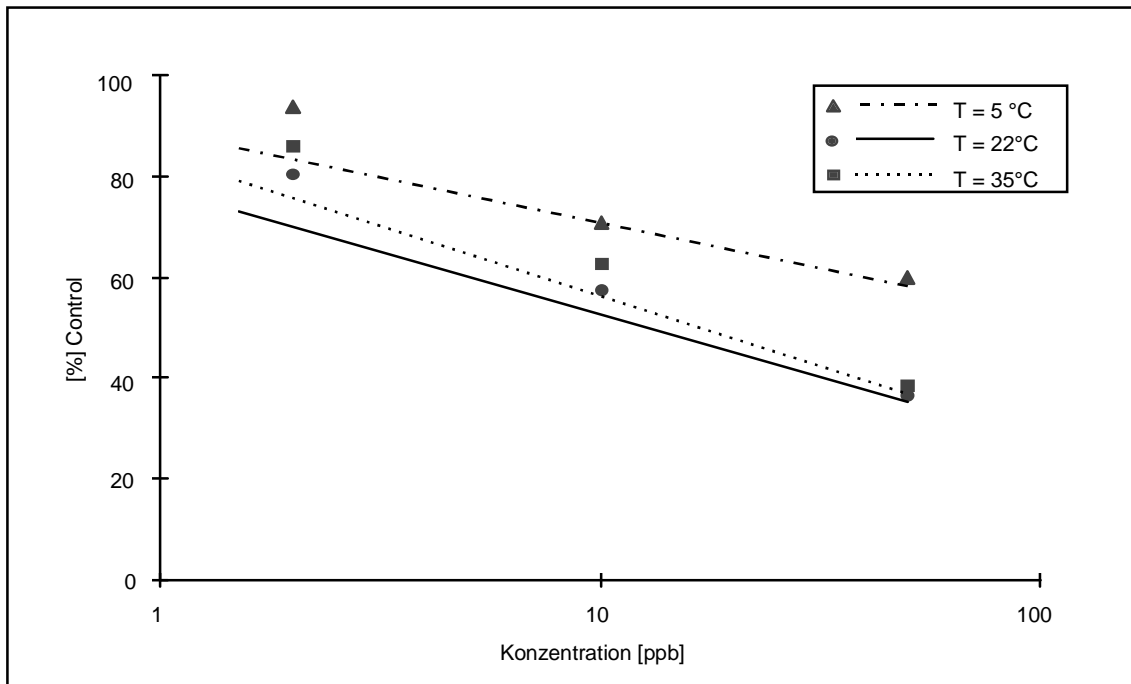


Abbildung 17: PAH RaPID Assay, Standardkurven bei verschiedenen Temperaturen (Charge 8G1235)

Der **DTech PAH Test** stand für diesen Teil der Untersuchungen aufgrund der Einstellung der Produktion nicht mehr zur Verfügung.

4.2.4 Einfluß der Extraktion

In Schnelltestverfahren werden häufig Extraktionsmethoden eingesetzt, die gegenüber der Probenvorbereitung für die konventionelle Analytik stark vereinfacht sind. Die vereinfachte Extraktion erfordert keine zusätzlichen Geräte, ist zeitsparend und demnach besonders gut für den Feldeinsatz geeignet. Der Nachteil sind unter Umständen geringere Extraktionseffizienzen, die jedoch, sofern sie mit der Referenzmethode korrelierbar sind, im allgemeinen für Screeninguntersuchungen ausreichen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Extraktion auf das Testergebnis und ihrer Effizienz wurden die in den Test-Kits hergestellten Extrakte chromatographisch analysiert. Die Extraktionsausbeute der Testextraktion wurde im Vergleich zu den Ergebnissen der Referenzanalyse bezüglich der Summenkonzentration ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) berechnet.

Anzumerken ist, daß die Extraktion sowohl mit der Referenzmethode als auch in den Test-Kits in bezug auf die dotierte Konzentration z.T. nicht quantitativ war. In der Referenzmethode waren, bedingt durch den Konzentrationsschritt, häufig Verluste für

die niedermolekularen PAH (besonders Naphthalin) festzustellen, die auch durch Zusatz eines Keepers nicht immer vermieden wurden. Die Probenvorbereitung der Test-Kits beinhaltet keinen Konzentrationsschritt, so daß hier für die niedermolekularen Verbindungen z.T. höhere Konzentrationen erhalten wurden.

Die Ergebnisse der HPLC-Analyse der in den Tests eingesetzten Extrakte und die entsprechenden Referenzwerte sind im Anhang dargestellt.

Um Einfluß der Extraktion auf die Testergebnisse bewerten zu können, wurde ferner ein dotierter Extrakt des Bodens Scheyern untersucht.

Im **Ris^c Soil Test** wurden die Proben durch 1 min Schütteln mit Methanol extrahiert. Die Ergebnisse der HPLC-Analyse der Extrakte und die Referenzwerte sind im Anhang (Tabelle A 4, A 8 bis A 10) aufgeführt.

Die Extraktionsausbeuten waren für die nativen Böden gegenüber der Referenzmethode im allgemeinen etwas geringer (Tabelle 40). Bei der besonders geringen Ausbeute für den Boden Bouzule ist jedoch eine Veränderung der Proben durch Lagerung vor der HPLC-Analyse nicht auszuschließen. Für den Boden Scheyern II wurde die erhöhte Ausbeute hauptsächlich durch erhöhte Anteile der niedermolekularen PAH bedingt.

Für die dotierten Böden wurden z.T. höhere Konzentrationen (besonders für 2- und 3-Ring PAH) als mit der Referenzmethode extrahiert. Bei dotierten Böden ist zudem durch die kurze Verweildauer der PAH auf dem Boden (24 h) im Gegensatz zu Realproben nicht mit der Bildung gebundener Rückstände zu rechnen, so daß die Verbindungen leichter extrahierbar sind.

Tabelle 40: Ris^c Soil Test, Effizienz der Methanolextraktion

Boden	Extraktionseffizienz [%], Mittelwerte			
	nativ	Dotierung der Böden mit		
		16 PAH	Flua	Phe
Kaldenkirchen	92 ± 0.3	92 ± 3	77 ± 3	93 ± 3
Scheyern I	76 ± 9	–	–	–
Scheyern II	110 ± 7	98 ± 1	96 ± 4	116 ± 10
LUFA	76 ± 8	112 ± 9	109 ± 1	109 ± 10
Merzenhausen	46 ± 1	–	–	–
Bouzule	28 ± 9	–	–	–

HPLC-Analyse Methanolextrakte (n =2-8)

Um den Einfluß der Extraktion auf das Testergebnis zu untersuchen, wurden Extrakte des Bodens Scheyern II auf 10 ppm ($\Sigma 16$ PAH, theoretische Konzentration im Boden) dotiert und am Entscheidungsbereich 10 ppm untersucht. Zum Vergleich werden Ergebnisse für den nativen und den dotierten Boden Scheyern gegenübergestellt. Die dotierten Extrakte zeigten im Test ausnahmslos das Ergebnis <10 ppm. Auch die Proben des dotierten Bodens wurden überwiegend mit <10 ppm bewertet. Eine Probe wurde dem Bereich >10 ppm zugeordnet, obwohl die HPLC-Analyse des Methanolextraktes eine PAH-Summenkonzentration von 7.6 ppm ergab.

Ein Einfluß der Extraktion wird auf der Grundlage dieser Ergebnisse nicht festgestellt.

Tabelle 41: Ris^c Soil Test, Einfluß der Extraktion

		Dotierung 10 ppm $\Sigma 16$ PAH		
Scheyern II, Boden nativ		Scheyern II, Boden		Scheyern II, Extrakt
Testergebnis	HPLC ^a	Testergebnis	HPLC ^a	Testergebnis
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
<10	–	>1, >10 (\geq)	7.6	<10
<10	0.2	>1, <10 (\leq)	7.7	<10
<10	0.1	>1, <10	7.8	<10
<10	0.1	>1, <10	7.8	<10

a) Analyse der Methanolextrakte, $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy

Im **PAH RaPID Assay** wurden die Proben durch 1 min Schütteln mit Methanol extrahiert. Die Extraktionsausbeuten sind in Tabelle 42 dargestellt. Im Anhang (Tabelle A6, A 12, A 14 und A16) sind die Ergebnisse der HPLC-Analyse der Methanolextrakte und die Referenzwerte aufgeführt.

Für die nativen Standardböden wurden z.T. etwas geringere Extraktionsausbeuten erhalten als für die dotierten Böden, wobei hier ein Einfluß der Lagerung der Extrakte (Ausnahme Scheyern II) vor der HPLC-Analyse nicht auszuschließen ist. Auffällig ist die hohe Ausbeute für den Boden Scheyern II, hier wurden gegenüber der Referenzanalyse nicht nur für Naphthalin, sondern auch z.T. für die übrigen PAH erhöhte Werte erhalten, so daß hier vermutlich eine inhomogene Schadstoffverteilung vorlag.

Für dotierte Böden war gegenüber der Referenzmethode eine praktisch vollständige Extraktion zu verzeichnen. Hier gilt, wie bereits für den Ris^c Soil Test beschrieben, die bessere Extrahierbarkeit von Schadstoffen, die nur kurze Zeit auf dem Boden verweilen. Insgesamt wurden in den Methanolextrakten die 2- und 3-Ring-

Verbindungen häufig in höheren Ausbeuten als mit der Referenzmethode erhalten, da in der Schnellextraktion der mit Verlusten für diese Verbindungen verbundene Konzentrationsschritt unterbleibt.

Tabelle 42: PAH RaPID Assay, Effizienz der Methanolextraktion

Boden	Extraktionseffizienz [%], Mittelwerte			
	nativ	Dotierung der Böden mit		
		16 PAH	Flua	Phe
Kaldenkirchen*	94 ± 7	88 ± 5	91 ± 2	95 ± 5
Scheyern I	109 ± 15	–	–	–
Scheyern II	143 ± 16	101 ± 4	101 ± 6	105 ± 3
LUFA	60 ± 6	108 ± 3	99 ± 3	97 ± 4
Merzenhausen	31 ± 7	–	–	–
Bouzule	37 ± 9	–	–	–

* nur Dotierung 2.5 ppm, vereinheitlichtes Extraktionskit (vgl. Kap. 3.1.3)
HPLC-Analyse Methanolextrakte (n = 4 -15)

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Extraktion wurden Extrakte des Bodens Scheyern mit der 16 PAH-Mischung auf 2.5 ppm dotiert und im Test analysiert. Alle Ergebnisse lagen außerhalb des Testbereiches und betrug durchschnittlich das 2.5-fache der dotierten Konzentration. Die Testergebnisse und die Ergebnisse der HPLC-Analyse für den nativen und für den dotierten Boden Scheyern sind in Tabelle 43 den Untersuchungsergebnissen des dotierten Extraktes gegenübergestellt.

Tabelle 43: PAH RaPID Assay, Einfluß der Extraktion

		Dotierung 2.5 ppm Σ 16 PAH		
Scheyern II, Boden nativ		Scheyern II, Boden		Scheyern II, Extrakt
Testergebnis	HPLC ^a	Testergebnis	HPLC ^a	Testergebnis
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
1.0	0.2	5.4	2.0	6.7
1.3	0.2	5.5	2.0	5.4
0.9	0.2	4.6	1.9	6.5
1.5	0.2	2.6	2.1	6.2

a) Analyse der Methanolextrakte, Σ 15PAH, ohne Acy

In Abbildung 18 sind die Mittelwerte der Testergebnisse für den nativen und dotierten Boden sowie der PAH-Standardlösung (vgl. Kap. 4.2.1.2) im Vergleich zum dotierten Extrakt gezeigt.

Für den dotierten Extrakt werden im Test die höchsten Werte (Mittelwert 6.2 ppm) gemessen. Die Standardlösung und der dotierte Boden zeigten im Mittel Testergebnisse von 4.7 ppm bzw. 4.5 ppm. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen sind die Mittelwerte jedoch nicht signifikant verschieden. Die Tendenz zu höheren Werten im dotierten Extrakt wäre prinzipiell zu erwarten, da bei der Messung der Standardlösung Matrixeffekte ausgeschlossen waren und in den Proben des dotierten Bodens eine geringere Konzentration vorlag, als dotiert wurde, wie die chromatographische Analyse der Methanolextrakte zeigte (Tabelle 43).

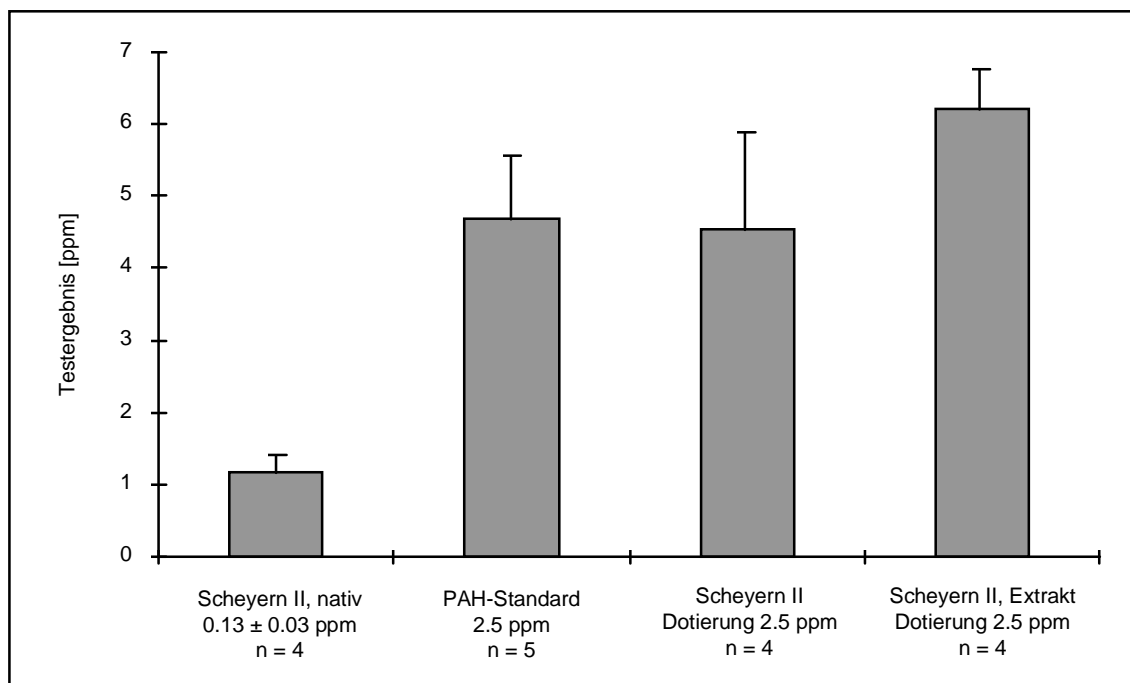


Abbildung 18: PAH RaPID Assay, Einfluß der Extraktion

Im **DTech PAH Test** wurden die Bodenproben durch 3 min Schütteln mit Isopropanol extrahiert. Die Daten der HPLC-Analyse der Testextrakte und die Referenzwerte sind im Anhang (Tabelle A 7, A 17 bis A 19) dargestellt.

Die Summenkonzentration der PAH war für die nativen Standardböden im Isopropanolextrakt mit Ausnahme der Böden Kaldenkirchen und Scheyern I geringer als die entsprechenden Referenzwerte. Jedoch kann eine Veränderung der Proben durch die Lagerung vor der HPLC-Messung (Ausnahme Scheyern II) nicht ausgeschlossen werden.

Für die dotierten Böden wurden Ausbeuten zwischen 39 und 58% erhalten. Ausnahmen wurden für den Boden Kaldenkirchen (Dotierung Fluoranthren und Phenanthren) festgestellt, wobei in diesen Fällen eine Veränderung der Proben durch die Lagerung vor der HPLC-Analyse wahrscheinlich ist.

Tabelle 44: DTech PAH Test, Effizienz der Isopropanolextraktion

Boden	Extraktionseffizienz [%], Mittelwerte			
	nativ	Dotierung der Böden mit		
		16 PAH	Flua	Phe
Kaldenkirchen	161 ± 21	56 ± 1	20 ± 1	22 ± 1
Scheyern I	107 ± 15	–	–	–
Scheyern II	64 ± 7	53 ± 4	52 ± 3	58 ± 2
LUFA ^a	–	39 ± 2	52 ± 6	39 ± 4
Merzenhausen	61 ± 18	–	–	–
Bouzule	24 ± 1	–	–	–

HPLC-Analyse Isopropanolextrakte (n = 3-8)

a) Extrakte des nativen Bodens wurden nicht analysiert

Im Vergleich zu den anderen Test-Kits waren die Extraktionsausbeuten für die dotierten Böden deutlich geringer, während für die Standardböden ähnliche Extraktionsausbeuten erhalten wurden. Die höheren Ausbeuten für die nativen Standardböden Kaldenkirchen und Scheyern gegenüber der Referenzmethode wurden durch die stark erhöhte Konzentration an Naphthalin in den Isopropanolextrakten bedingt. Für die übrigen Verbindungen wurden im allgemeinen geringere Extraktionsausbeuten festgestellt. Die Kreuzreaktivität für Naphthalin ist mit 0.3% sehr gering, so daß die z.T. erhöhten Naphthalinkonzentrationen praktisch keinen Einfluß auf das Testergebnis haben sollten.

Aus den dotierten Böden wurden mit der Isopropanolextraktion für alle Verbindungen (Ausnahme für Naphthalin bei Kaldenkirchen dotiert mit 16 PAH) geringere Konzentrationen im Vergleich zur Referenzmethode extrahiert.

In der weiteren Untersuchung des Einflusses durch die Extraktion mit dem DTech PAH Test wurde der Extrakt auf eine theoretische Bodenkonzentration von 4 ppm Σ 16 PAH mit der PAH-Mischung dotiert. Zwei der untersuchten Proben wurden in den richtigen Bereich (1-5 ppm) eingeteilt (Tabelle 45). Die übrigen Proben wurden mit 0.6-1 ppm bzw. <0.6 ppm bewertet. Für den dotierten Boden Scheyern wurden ähnliche Ergebnisse erhalten (vgl. Kap. 4.2.2.2), obwohl die eingesetzten Extrakte z.T. weniger als die Hälfte der dotierten Menge enthielten (Tabelle 45). Anhand dieser Ergebnisse

wird davon ausgegangen, daß die große Streubreite im Test den Einfluß der Extraktion überdeckt.

Tabelle 45: DTech PAH Test, Einfluß der Extraktion

Scheyern II, Boden nativ		Dotierung 4 ppm Σ 16 PAH		Scheyern II, Extrakt
Testergebnis	HPLC ^a	Testergebnis	HPLC ^a	Testergebnis
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0.6-1	0.1	1-5	1.5	<0.6
0.6-1	0.1	0.6-1	1.8	1-5
0.6-1	0.1	0.6-1	1.6	1-5
0.6-1	0.1	1-5	1.7	0.6-1

a) Analyse der Isopropanolextrakte, Σ 15 PAH, ohne Acy

4.2.5 Anwenderfreundlichkeit

Bei der Etablierung neuer Methoden sind neben ihrer prinzipiellen Leistungsfähigkeit auch ökologische und anwendungsbezogene Aspekte von Bedeutung.

Im Vergleich zur konventionellen HPLC-Analyse wird in den Immunoassay Test-Kits der Lösungsmittelverbrauch um mehr als die Hälfte gesenkt. Nachteilig ist das Abfallaufkommen, das hauptsächlich durch die Verwendung von Einwegmaterialien in den Test-Kits entsteht. In Tabelle 46 sind die Abfallmengen der Test-Kits für 20 Proben einschließlich der Probenvorbereitung dargestellt.

Tabelle 46: Abfallbilanz der Test-Kits für die Untersuchung von 20 Proben

	Ris ^c Soil Test	PAH RaPID Assay ^a	DTech PAH Test
Kunststoff	1418.8 g	1508.6 g	1151.7 g
Pappe/Papier	1405.6 g	1200.2 g	726.6 g
Glas	550.1 g	358.0 g	135.2 g
Metall	147.6 g	124.0 g	119.6 g
Sonstiges	58.0 g ^b	58.0 g ^b	–
Organische Lösungsmittel	470 ml Methanol	400 ml Methanol	180 ml Isopropanol

a) Verpackungsmaterial für 100 Proben

b) Holzspatel

Die höchsten Anteile werden für Kunststoff und Pappe/Papier erhalten. Der Kunststoffanteil wird hauptsächlich durch die Einwegmaterialien, wie Teströhrchen,

Pipetten oder Extraktionsgefäße verursacht, das Verpackungsmaterial besteht zu einem großen Teil aus Pappe.

Eine Verringerung des Kunststoffanteils könnte durch Einsatz von Glasgefäßen für die Extraktion und die Aufbewahrung der Reagenzien erreicht werden. Glasgefäße erfordern jedoch durch die Bruchgefahr einen höheren Verpackungsaufwand. Zudem würde sich das Gewicht der Packungseinheit erhöhen, was unter dem Aspekt des Feldeinsatzes nachteilig ist.

In Tabelle 47 sind die Kosten für Extraktions- und Test-Kits, sowie für die Bearbeitung einer Probe angegeben. Die Höhe der Kosten pro Probe ist zum Teil vom Probenaufkommen abhängig. Ferner müssen die Anschaffungskosten für Zusatzgeräte, wie beispielsweise das Differentialphotometer für den Ris[®] Soil Test oder der Magnetständer für den PAH RaPID Assay, berücksichtigt werden.

Tabelle 47: Kosten und Zeitbedarf

	Ris [®] Soil Test	PAH RaPID Assay	DTech PAH Test
Packungseinheit			
Extraktionskit	12 Proben	12 Proben	4 Proben
Test-Kit	48 Röhrchen	100 Röhrchen	4 Proben
Kosten in DM			
Extraktionskit	300,-	300,-	39,-
Test-Kit	950,-	2680,-	162,-
pro Probe	45-70,-	49-58,-	50,-
Zusatzgeräte	3000,- Photometer	1550,- Magnetständer	680,- DTechtor*
	4600,- Feldlabor*	8300,- Photometer	
Zeitbedarf (10 Proben) einschließl. Extraktion	ca. 60 min	ca. 90 min	ca.120 min

Preisangaben Stand 10/99

* Anschaffung ist optional

Ebenso wie die Kosten ist auch der Zeitbedarf pro Probe vom Probenaufkommen abhängig. Die drei Test-Kits sind durch ihren Aufbau für unterschiedliche Anwendungen geeignet.

Im **Ris[®] Soil Test** verringern sich die Kosten pro Probe, wenn nicht die maximale Zahl von zwei Entscheidungsbereichen, sondern nur ein Bereich untersucht wird. Dadurch können mit den in einer Testeinheit vorhandenen 48 Röhrchen mehr Proben analysiert werden. Der Test eignet sich am besten für ein mittleres Probenaufkommen, da bei

der Untersuchung der Proben in zwei Bereichen nur fünf Proben parallel bearbeitet werden können.

Eine Voraussetzung für den Einsatz des Ris^c Soil Test ist die Anschaffung des Differentialphotometers oder eines geeigneten Röhrenphotometers. Weiterhin werden verschiedene Pipetten (100 µl Pipette, Multipette) benötigt. Die komplette Zusatzausstattung einschließlich einer Waage ist als Feldlabor in einem Koffer erhältlich.

Der **PAH RaPID Assay** ist hauptsächlich für einen hohen Probendurchsatz geeignet, da hier bis zu 50 Proben parallel bearbeitet werden können. Außerdem wird bei jeder Messung eine Standardreihe, bestehend aus vier Standards in Doppelbestimmung und einer Kontrolle, mitgeführt, so daß aus wirtschaftlichen Gründen die Untersuchung von geringen Probenzahlen unvorteilhaft ist. Der Zeitaufwand pro Probe verringert sich ebenfalls bei hohem Probendurchsatz, da der größte Zeitbedarf in den Inkubationszeiten (gesamt ca. 1 h) liegt.

Für die Durchführung des PAH RaPID Assay wird eine Grundausrüstung vorausgesetzt, die ein Vortex-Gerät, eine Waage sowie verschiedene Pipetten (500 µl Pipette, Multipette) beinhaltet. Als Grundgeräte sind ein Photometer (RPA-I RaPID Analyzer) und der Magnetständer erforderlich.

Der **DTech PAH Test** eignet sich am besten bei geringen Probenaufkommen, da die Proben nur bedingt parallel bearbeitet werden können. So ist der Zeitbedarf insgesamt höher als für die anderen beiden Test-Kits.

Der DTech PAH Test beinhaltet alle Materialien, die für die Testdurchführung gebraucht werden. Für die Auswertung wird eine Farbkarte mitgeliefert, so daß auf die Anschaffung eines Reflektometers verzichtet werden könnte. Aus experimentellen Erfahrungen ist jedoch von der Auswertung mit Hilfe der Farbkarte abzuraten, da die eine visuelle Unterscheidung der Färbung sehr subjektiv ist.

Die Notwendigkeit einer Waage soll durch den Einsatz von Stechzylindern für die Probennahme umgangen werden. Im Experiment erwiesen sich die Stechzylinder bei trockenem oder sandigem Probenmaterial als ungeeignet. Zudem ist bei der Altlastenbearbeitung immer mit groben Materialien (Kies, Teer) zu rechnen, die mit dem geringen Durchmesser des Stechzylinders nicht erfaßt werden können.

In allen drei Test-Kits sind die relativ kleinen Öffnungen der Extraktionsgefäße für grobe Materialien nicht geeignet. Es empfiehlt sich, die Proben auf eine bestimmte Korngröße zu sieben oder die groben Bestandteile auszusortieren.

Mit Ausnahme des DTech PAH Tests, der ein batteriebetriebenes Reflektometer (DTechtor) verwendet, ist für die Detektion der Proben ein Stromanschluß erforderlich. Beim Einsatz der Test-Kits vor Ort ist deshalb ein Laborcontainer zweckmäßig.

Die Testbeschreibungen für den Ris^c Soil Test und den PAH RaPID Assay sind sehr ausführlich gestaltet. So wird im Ris^c Soil Test beispielsweise das Testprinzip eingehend erklärt. Im PAH RaPID Assay wird unter anderem eine Übersicht der Qualitätssicherungsmaßnahmen der Hersteller gegeben. In beiden Test-Kits werden zudem Inhaltsgaben zu den Reagenzien gemacht. Im DTech PAH Test ist die Testinformation dagegen weniger ausführlich und beschränkt sich hauptsächlich auf die Anleitung zur Durchführung des Test. Die Durchführung ist in allen Test-Kits detailliert und anschaulich beschrieben. Die Handhabung kann, wenn Grundkenntnisse in der Laborarbeit vorhanden sind, damit relativ schnell erlernt werden.

4.3 Übersicht der produktspezifischen Validierung

Die Untersuchungen der produktspezifischen Phase lassen in der Übersicht deutlich die Stärken und Schwächen der einzelnen Test-Kits erkennen.

Zur vergleichenden Beurteilung der Test-Kits wird das in der statistischen Analyse der Daten ermittelte Risiko für Falschanalysen herangezogen (Schömer, 1999).

4.3.1 Ris^c Soil Test

In der produktspezifischen Phase wurden mit dem Ris^c Soil Test weitgehend richtige Ergebnisse erhalten (Tabelle 48). Die Untersuchungen wurden an den Entscheidungsbereichen 1 ppm und 10 ppm durchgeführt.

Die Methodenpräzision wurde anhand der Meßwerte (Absorption) ermittelt und zeigte Variationskoeffizienten von 6 bis 14%. Der Variationskoeffizient der Meßpräzision (Messung einer Probe unter Wiederholbedingungen) lag bei 3%.

Im Entscheidungsbereich 1 ppm wurden praktisch immer richtige Ergebnisse erhalten. Die Herstellerangabe, daß Proben, die einen PAH-Gehalt von ≥ 1 ppm aufweisen mit einer Sicherheit von 95% als kontaminiert erkannt werden, kann somit bestätigt werden.

Im Entscheidungsbereich 10 ppm wurden häufiger Falschanalysen erhalten, wobei die Ursachen dafür nicht allein auf Schwächen des Tests zurückgeführt wurden.

Grundsätzlich sind bei einer Nominalkonzentration von 10 ppm (Standardlösung oder dotierte Konzentration) und der Untersuchung an eben diesem Entscheidungsbereich

abweichende Ergebnisse zu erwarten. Als qualitativer Test ordnet der Ris^c Soil Test die Proben Bereichen zu. Die Bewertung einer Probe mit einem Wert (z.B. „PAH-Gehalt = 10 ppm“) erfolgt nur dann, wenn der Teststandard und die Probe denselben Absorptionswert zeigen. Der Test zeigt zwar eine recht gute Präzision, eine derart genaue Bewertungen der Proben ist jedoch, wie die Untersuchungen zeigten, nicht möglich. Aus rein statistischen Überlegungen sollte, wenn nur die Bereiche „>10 ppm“ und „<10 ppm“ gewählt werden können, eine Gleichverteilung der Ergebnisse in diese Bereiche erfolgen. Bei dotierten Böden ist jedoch davon auszugehen, daß der dotierte Gehalt im allgemeinen nicht vollständig im Extrakt vorliegt. Zusätzlich kann die in der Standardlösung vorliegende Gleichverteilung der 16 PAH, die nicht mit realen PAH-Mustern vergleichbar ist, eine Rolle spielen. Liegen alle PAH in gleicher Konzentration vor, kann der Test aufgrund der Kreuzreaktivitäten, theoretisch nur ca. 39% der vorliegenden Summenkonzentration erfassen.

Die Untersuchung der PAH-Standardlösung in den Konzentrationen 10 ppm bzw. 16 ppm ($\Sigma 16$ PAH) führte im Bereich 10 ppm durchgehend zu Unterbefunden.

Für die dotierten Böden wurden im Bereich 10 ppm mehrheitlich richtige Ergebnisse erhalten, wenn die Bewertung bezüglich der Daten aus der Referenzanalyse erfolgte. Hinsichtlich der dotierten Konzentration wurden überwiegend Unterbefunde erhalten, wobei jedoch die vorangehenden Aussagen berücksichtigt werden müssen.

Der Test zeigte gegenüber Temperaturen unterhalb bzw. oberhalb der Raumtemperatur eine eingeschränkte Toleranz. Besonders bei erhöhter Temperatur ($T = 35^{\circ}\text{C}$) wurden gegenüber der Messung bei Raumtemperatur höhere Ergebnisse erhalten.

Bei der Untersuchung verschiedener Bodentypen wurden signifikante Matrixeinflüsse nicht nachgewiesen. Jedoch wurde bei der Messung der Standardlösung in Anwesenheit von verschiedenen Huminsäurekonzentrationen (IHSS) z.T. erhöhte Ergebnisse gegenüber der Untersuchung der reinen Standardlösung festgestellt.

Tabelle 48: Ris^c Soil Test, Übersicht der produktspezifischen Untersuchung

Meßreihe	Bewertung der Testergebnisse*							
	Bereich 1 ppm				Bereich 10 ppm			
	Proben	r	p	n	Proben	r	p	n
Standardlösung 16 PAH (5 ppm, 10 ppm, 16 ppm)	–	–	–	–	23	6	–	17
Temperatureinfluß (T=5°C, 35°C)	–	–	–	–	11	–	7	4
Böden, nativ	39	39	–	–	38	37	1	–
Böden, dotiert 16 PAH ^a	18	18	–	–	18	16	2	–
Böden, dotiert Fluoranthren ^a	18	18	–	–	18	17	1	–
Böden, dotiert Phenanthren ^a	18	18	–	–	18	12	6	–
Huminsäurestandard IHSS ^b + PAH-Standard 10 ppm	18	18	–	–	17	–	6	11
IHSS Blindwerte	12	12	–	–	–	–	–	–
Huminsäureisolate (Standardböden) Blindwerte	24	24	–	–	–	–	–	–
Summe	147	147	–	–	143	88	23	32
Anteil Falschanalysen [%]			–	–			16 %	22 %

*bzgl. Referenzanalyse bzw. Standardkonzentration

Anzahl Überbefunde (p), Unterbefunde (n) bzw. richtige Ergebnisse (r)

a) Dotierung mit 10 ppm

b) Konzentrationen im Testpuffer 0.1 mg/l, 1 mg/l und 10 mg/l

Anhand der Ergebnisse der produktspezifischen Phase wird der Test prinzipiell als zuverlässig eingestuft. Kontaminierten Proben werden im Bereich 1 ppm sicher erkannt. Für den Bereich 10 ppm werden in einigen Fällen abweichende Ergebnisse erhalten. Bei einer Konzentration, die direkt auf der Bereichsgrenze liegt, ist die Zuordnung nicht immer genau. Dies ist jedoch allgemein durch die Struktur des Tests, der grundsätzlich nur eine grobe Einteilung der Proben vornimmt, bedingt. Es wird deutlich, daß die Wahl der Entscheidungsbereiche im Ris^c Soil Test die Qualität der Ergebnisse bestimmt.

Die Extraktion im Test war für die dotierten Böden in ihrer Effizienz (77-116%) mit der Referenzmethode vergleichbar. Für die nativen Standardböden wurden z.T. etwas geringere Ausbeuten (28-110%) erzielt. Die Untersuchung von dotierten Extrakten zeigte im Vergleich zur Untersuchung von dotierten Bodenproben keine Unterschiede in den Testergebnissen.

Der Test eignet sich für ein mittleres Probenaufkommen, da nur eine begrenzte Zahl von Proben (5 Proben in zwei Konzentrationsbereichen) parallel bearbeitet werden

kann. Für die Untersuchung von 10 Proben in einem Konzentrationsbereich werden einschließlich der Extraktion ca. 60 min benötigt.

Die Durchführung ist mit Hilfe der ausführlichen Testbeschreibung gut zu erlernen. Verglichen mit den anderen Test-Kits ist die Durchführung bedingt durch die Verdünnungsschritte etwas aufwendiger.

4.3.2 PAH RaPID Assay

In der produktspezifischen Validierung werden mit dem PAH RaPID Assay praktisch ausnahmslos Überbefunde erhalten, der Responsefaktor war in allen Meßreihen >1.

Die Methodenpräzision für die Untersuchung der Standardlösungen bei Raumtemperatur lag unter Wiederholbedingungen (Intra-Assay) mit Variationskoeffizienten zwischen 1% und 19% im Rahmen der Herstellergaben.

Für die Meßreihen in der produktspezifischen Phase wurden insgesamt Variationskoeffizienten von maximal 30% erhalten. Höhere Variationskoeffizienten wurden in einem Fall (Scheyern, dotiert mit 16 PAH) durch eine inhomogene Probe verursacht, bzw. bei der Untersuchung des Temperatureinflusses erhalten. Die Meßpräzision, die durch Mehrfachmessung einer Probe ermittelt wurde, zeigte einen Variationskoeffizienten von 6%. Die Abweichung zwischen den Chargen (Inter-Assay) war ebenfalls gering, die Variationskoeffizienten lagen zwischen 5% und 14%.

Entgegen der recht guten Präzision in den Messungen zeigte der Test ansonsten ein wenig robustes Verhalten. Innerhalb einer Meßreihe waren die Responsefaktoren zwar im allgemeinen konstant, was wiederum die Präzision der Messungen an sich bestätigte. Zwischen den Meßreihen, d.h. bei Änderungen in der Matrix und bei der Dotierung mit Verbindungen unterschiedlicher Kreuzreaktivität, wurden jedoch sehr variable Responsefaktoren erhalten.

Die Meßreihen mit Böden verschiedener Textur ließen eine Beeinflussung der Testergebnisse durch die Matrix erkennen. Zusätzlich wurde dies in den Untersuchungen zum Huminstoffeinfluß bestätigt. Hier wurde eine Abhängigkeit der Testergebnisse von der Huminsäurekonzentration (IHSS) nachgewiesen. In Gegenwart der Huminsäureisolate der Standardböden wurden dagegen nur Ergebnisse unterhalb der Testgrenze erhalten.

Der Test zeigte eine ausgeprägte Temperaturempfindlichkeit, besonders bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur ($T = 5^{\circ}\text{C}$) wurde eine gegenüber den anderen Messungen stark abweichende Präzision (Vk 54%) erhalten.

Eine Übersicht der Ergebnisse aus der produktspezifischen Untersuchung ist in Tabelle 49 gegeben.

Tabelle 49: PAH RaPID Assay, Übersicht der produktspezifischen Validierung

Meßreihe	Testergebnis [ppm]	s	Vk [%]	RF*	s	Vk [%]
16 PAH-Standard						
Standard 0.2 ppm (n = 6)	0.6	0.07	11	3.2	0.36	11
Standard 2.5 ppm (n = 5) T = 21°C	4.7	0.88	19	1.9	0.35	19
Standard 2.5 ppm (6-fach)	5.1	0.32	6	2.0	0.13	6
Standard 5 ppm (n = 6)	9.2	0.11	1	1.8	0.02	1
Standard 2.5 ppm (n = 6), T = 5°C	7.3	3.97	54	2.9	1.59	54
Standard 2.5 ppm (n = 6), T = 35°C	5.2	0.49	10	2.1	0.20	10
Böden, nativ (n = 10)						
Kaldenkirchen	3.5	0.50	14	10.6	1.49	14
Scheyern	1.7	0.97	56	8.6	1.81	21
LUFA	2.7 ^a	0.36	14	5.0	0.68	14
Merzenhausen	10.3	1.50	14	1.7	0.25	14
Bouzule	11.3	1.33	12	2.6	0.31	12
Böden, dotiert 16 PAH						
Kaldenkirchen 10 ppm (n = 15)	24.5	4.50	18	3.3	0.61	18
Kaldenkirchen (n = 6)	14.3	1.96	14	6.1	0.84	14
Scheyern (n = 4)	4.5	1.35	30	2.3	0.68	30
LUFA (n = 6)	7.4	0.33	4	3.1	0.14	4
Böden, dotiert Fluoranthren						
Kaldenkirchen 10 ppm (n = 5)	25.7	2.75	11	2.8	0.30	11
Kaldenkirchen (n = 5)	23.1	1.55	7	6.8	0.46	7
Scheyern (n = 5)	6.9	0.36	5	2.8	0.15	5
LUFA (n = 6)	9.2	1.63	18	3.1	0.55	18
Böden, dotiert Phenanthren						
Kaldenkirchen 10 ppm (n = 6)	15.9	2.45	15	1.9	0.29	15
Kaldenkirchen (n = 6)	13.2	2.46	19	3.8	0.71	19
Scheyern (n = 6)	3.9	0.78	20	1.6	0.32	20
LUFA (n = 5)	6.0	0.81	13	1.9	0.26	13

*Responsefaktor bzgl. Referenzanalyse bzw. Standardkonzentration

a) eine Probe zeigte das Ergebnis n.n.

Tabelle 49: PAH RaPID Assay, Übersicht der produktspezifischen Validierung (Fortsetzung)

Meßreihe	Testergebnis [ppm]	s	Vk [%]	RF*	s	Vk [%]
Huminsäurestandard IHSS (n = 6)						
IHSS 0.1 mg/l + 16 PAH	6.3	0.12	2	2.5	0.05	2
IHSS 1.0 mg/l + 16 PAH	6.5	0.35	5	2.6	0.14	5
IHSS 10 mg/l + 16 PAH	8.1	0.58	7	3.2	0.23	7
Huminsäure Blindwerte (n = 6)						
IHSS 1 mg/l	n.n.			–	–	–
IHSS 10 mg/l	0.4	0.04	9	–	–	–
Huminsäureisolate 10 mg/l (n = 6)						
Kaldenkirchen	n.n.			–	–	–
Scheyern	<0.1 ^b					
Merzenhausen	n.n. ^c			–	–	–
Bouzule	n.n.			–	–	–

*Responsefaktor bzgl. Referenzanalyse bzw. Standardkonzentration

b) Proben 2, 4, 5 Ergebnis n.n.

c) Probe 6 Ergebnis 0.13 ppm

Die Extraktionsausbeuten der Schnellextraktion waren für die dotierten Böden mit der Referenzmethode (88-108%) vergleichbar. Für die nativen Böden wurde häufig eine geringere Effizienz (31-94%) beobachtet, wobei z.T. Einflüsse durch die Lagerung der Proben nicht auszuschließen waren. Eine Ausnahme bildet der native Boden Scheyern mit einer Extraktionsausbeute von (109-143%).

Für Proben eines nativen Bodens, die nach der Extraktion dotiert wurden, lieferte der Test tendenziell höhere Ergebnisse als für Proben eines dotierten Bodens, wobei die Mittelwerte nicht signifikant verschieden waren.

Im Hinblick auf die Anwenderfreundlichkeit ist der Test positiv zu beurteilen. Die einzelnen Schritte der Durchführung sind detailliert beschrieben und leicht zu erlernen. Für die Untersuchung von 10 Proben liegt der Zeitbedarf bei ca. 90 min. Durch die Möglichkeit bis zu 60 Proben parallel zu bearbeiten, ist der Test sehr gut für ein hohes Probenaufkommen geeignet.

4.3.3 DTech PAH Test

Der DTech PAH Test lieferte in der produktspezifischen Phase hauptsächlich Über- und Unterbefunde (Tabelle 50). Unter Berücksichtigung der Kreuzreaktivitäten waren beim Einsatz des 16 PAH-Standards (als Standardlösung und bei der Dotierung)

Unterbefunde zu erwarten, da der Test bei diesem PAH-Profil theoretisch nur weniger als 30% der Summenkonzentration erfaßt. Für die in den nativen Böden vorliegende PAH-Verteilung lag die theoretische Abschätzung bei 38 bis 46%, so daß auch hier mit Unterbefunden gerechnet wurde.

Dennoch wurden besonders bei den nativen Standardböden relativ häufig Überbefunde erhalten, so daß sich eine eindeutige Tendenz in Richtung eines Unter- oder Überbefundes nicht feststellen ließ.

Tabelle 50: DTech PAH Test, Übersicht der produktspezifischen Validierung

Meßreihe	Proben	Bewertung der Testergebnisse*		
		r	p	n
Standardlösung 16 PAH (1 ppm, 4 ppm, 25 ppm)	24	7	–	17
Böden, nativ	40	14	22	4
Böden, dotiert 16 PAH ^a	18	10	–	8
Böden, dotiert Fluoranthren ^a	18	5	7	6
Böden, dotiert Phenanthren ^a	18	8	4	6
Summe	118	44	33	41
Anteil Falschanalysen [%]			28%	35%

*bzgl. Referenzanalyse bzw. Standardkonzentration

Anzahl Überbefunde (p), Unterbefunde (n) bzw. richtige Ergebnisse (r)

a) Dotierung 4 ppm und 10 ppm

Matrixeinflüsse wurden bei der Untersuchung verschiedener Böden nicht beobachtet. Bei der Dotierung der Böden mit den Einzelsubstanzen Fluoranthren und Phenanthren war kein Effekt erkennbar, obwohl sich die Kreuzreaktivitäten der beiden Verbindungen erheblich unterscheiden. Fluoranthren ist mit einer Kreuzreaktivität von 100% als Hauptanalyt anzusehen, während Phenanthren eine sehr geringe Kreuzreaktivität von 2.5% zeigt. Diese Unterschiede in den Kreuzreaktivitäten werden offenbar durch den Einsatz einer PAH-Mischung als Standard, die Phenanthren, Fluoranthren und Pyren enthält, kompensiert.

Die Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Huminsäurekonzentrationen wurden infolge der Einstellung der Produktion des Tests nicht durchgeführt. Gleiches gilt für die Untersuchung zur Temperaturtoleranz.

Die Extraktionseffizienz für die nativen Standardböden lag bei 24 bis >100%, wobei in den Isopropanolextrakten z.T. höhere Naphthalinkonzentrationen als in den Referenzproben analysiert wurden. Bei dotierten Böden wurde maximal eine Extraktionsausbeute von 58% erreicht. Zur Untersuchung des Einflusses der

Extraktionseffizienz auf die Testergebnisse wurden Proben eines nativen Bodens im Anschluß an die Extraktion dotiert. Die Testergebnisse für den dotierten Extrakt entsprachen weitgehend den Ergebnissen aus der Untersuchung eines dotierten Bodens. Ein Einfluß der z.T. geringen Extraktionseffizienz auf die Testergebnisse wurde nicht festgestellt, jedoch ist eine Überlagerung des Effekts durch die allgemein beobachtete Streuung in den Testergebnissen denkbar.

Die Handhabung des Tests ist in der Testvorschrift ausführlich erläutert und leicht erlernbar. Alle für die Durchführung benötigten Materialien sind in der Packung enthalten, für eine zuverlässigere Auswertung empfiehlt sich jedoch die zusätzliche Anschaffung des Reflektometer (DTechtor).

Der Test eignet sich eher für ein geringes Probenaufkommen, da der Zeitaufwand mit ca. 120 min für 10 Proben im Vergleich zu den anderen Tests etwas höher liegt.

4.3.4 Vergleichende Betrachtung der Test-Kits unter statistischen Kriterien

Als testübergreifendes Kriterium zum Vergleich der unterschiedlich strukturierten Test-Kits (qualitativ bzw. halbquantitativ) wurde das Risiko für Falschanalysen gewählt. Die statistische Analyse der Daten wurde in Zusammenarbeit mit Dr. S. Schömer (Klinkner & Partner GmbH, Saarbrücken) durchgeführt und ist als gesonderter Bericht erhältlich (Schömer, 1999).

Anhand der vorliegenden Daten wurde das Risiko aus einer Abschätzung des Vertrauensbereiches für falsche Ergebnisse ermittelt. Grundsätzlich ist ein Risiko für Falschanalysen >50% ein Hinweis auf signifikante Einflüsse der veränderten Parameter (Konzentration, Matrix, Temperatur). Wird ein Anteil an Falschanalysen >50% erwartet, so ist die Information die der Test liefert unzuverlässig.

Für den Ris^c Soil Test wurde gerade im Bereich 10 ppm häufig ein Risiko >50% erhalten. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, daß eine Dotierung auf einer Bereichsgrenze vom Test im allgemeinen nicht genau erkannt wurde (vgl. Kapitel 4.3.1).

Für den DTech PAH Test wurden in der statistischen Bewertung die vom Hersteller vorgegebenen Bereiche aufgeweitet, da sonst aufgrund der häufigen Falschanalysen eine Beurteilung praktisch nicht möglich war. Diese Vorgehensweise ist vergleichbar mit der Struktur des Ris^c Soil Tests, der ebenfalls sehr weit gefaßte Bereiche für die Bewertung der Proben zuläßt.

Im PAH RaPID Assay wurden die Daten anhand der jeweils in den Meßreihen ermittelten Präzision bewertet.

In Abbildung 19 sind die Ergebnisse der statistischen Bewertung der produktspezifischen Untersuchung dargestellt. Für den Ris^c Soil Test wurden die Bereiche 1 ppm und 10 ppm aus Gründen der Übersichtlichkeit getrennt bewertet. Das Risiko für Falschanalysen lag im Ris^c Soil Test in der Mehrzahl der Untersuchungen bei <50%. Dagegen zeigten der PAH RaPID Assay und der DTech PAH Test relativ häufig eine Tendenz zu Falschanalysen.

Im PAH RaPID Assay ist das Risiko für Falschanalysen als Folge der deutlichen Tendenz zu Überbefunden und der ungenügenden Toleranz gegenüber Änderungen in Matrix und Temperatur erhöht.

Obwohl für die Bewertung des DTech PAH Tests in Abbildung 19 eine Aufweitung der Bereiche vorgenommen wurde, um der Unschärfe des Tests Rechnung zu tragen, wurde dennoch häufig ein Risiko für Falschanalysen von >50% erhalten. Die Testergebnisse im DTech PAH Test werden demnach häufiger falsch als richtig sein.

4.4 Ergebnisse der zweckspezifischen Untersuchungen

Ziel der zweckspezifischen Validierung war die Überprüfung der Validierungskriterien an Proben von Altlastenstandorten. Um Aussagen über den geplanten Einsatz als Screeningmethode machen zu können, war es notwendig, nicht nur dotierte Proben oder Standardlösungen, sondern Realproben in den Tests zu analysieren, die direkt von einem kontaminierten Gelände stammen.

Es wurden zwei verschiedene Standorte ausgewählt. Beim Standort München handelt es sich um ein ehemaliges Gaswerksgelände, während Stadtallendorf eine Rüstungsaltnast ist. Die PAH-Kontaminationen auf dem Gelände Stadtallendorf wurden ebenfalls durch den Betrieb eines Gaswerks verursacht.

Der überwiegende Teil der Proben wurde unter Laborbedingungen untersucht. Die Proben wurden an verschiedenen Stellen des Beprobungsrasters vor Ort entnommen, so wie es dem üblichen Vorgehen entspricht (StLMU, 1997).

Die Feldtauglichkeit der Test-Kits wurde bei einem Einsatz auf dem Sanierungsgelände München überprüft. Im Feldversuch wurden, um ein ausreichendes Probenaufkommen zu erhalten, jeweils mehrere Teilproben aus zwei Gesamtproben unterschiedlichen Kontaminationsgrades untersucht.

Die Bewertung der Testergebnisse erfolgte anhand der Daten, die in der Referenzanalyse ermittelt wurden. Wurden Falschanalysen erhalten, so wurde zur Beurteilung der chromatographisch ermittelte Gehalt des entsprechenden Testextraktes herangezogen. Damit sollte eventuellen Inhomogenitäten, die in Realproben nicht auszuschließen sind, Rechnung getragen werden.

4.4.1 Sanierungsgebiet „Gasversorgung München“

Das Sanierungsgebiet der ehemaligen Gasversorgung in München wurde von den Stadtwerken München im Rahmen des BMBF-Projektes „Modellhafte Sanierung eines ehemaligen Gaswerksstandortes“ betreut. In Tabelle 51 sind die Leitwerte für das Sanierungsgebiet aufgeführt.

Tabelle 51: Sanierungsleitwerte für den Standort München (BMBF, 1995)

Einbaukriterium	Leitwert
Uneingeschränkter Wiedereinbau auf dem Gelände	$\Sigma 16$ PAH und Methylnaphthaline <1 ppm
Wiedereinbau auf dem Gelände oberhalb Grundwasserleiter (Flurabstand >1 m)	$\Sigma 16$ PAH und Methylnaphthaline <5 ppm oder $\Sigma 16$ PAH und Methylnaphthaline <20 ppm und Eluatwert <2 ppb

Boden mit einer Kontamination >20 ppm ($\Sigma 16$ PAH) wird abtransportiert und deponiert bzw. nach entsprechender Reinigung (z.B. Bodenwäsche) wieder eingebaut.

4.4.1.1 Laboruntersuchungen

Für die Laboruntersuchungen wurden Proben zur Verfügung gestellt, die im Rahmen der Beprobung des Geländes entnommen wurden.

In den Test-Kits wurden jeweils insgesamt 16 Proben untersucht. Bei jeder Bestimmung mit einem der Test-Kits wurde eine Splitprobe für die Referenzanalyse (HPLC) entnommen. Außerdem wurde alle in den Test-Kits eingesetzten Extrakte chromatographisch bestimmt (Anhang, Tabelle A 25, A 27, A 29).

4.4.1.1.1 PAH-Profil der Proben

Zur Interpretation der Testergebnisse ist die Kenntnis des PAH-Profiles der Bodenproben eine Voraussetzung. Ein Vergleich des Verteilungsmusters mit den Kreuzreaktivitäten ermöglicht Abschätzungen hinsichtlich des erwarteten Testergebnisses und kann Fehlinterpretationen der Testergebnisse vermeiden.

Exemplarisch wird die mittlere PAH-Verteilung für die Proben 1-5 in Abbildung 20 dargestellt. Die zugrundeliegenden Einzeldaten, sowie die Daten der übrigen Proben (6-16) sind im Anhang (Tabelle A 24, A 26 und A 28) aufgeführt.

Insgesamt war das Verteilungsmuster der PAH in den Proben relativ einheitlich, besonders hohe Anteile an der Summenkonzentration ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) zeigten die Verbindungen Fluoranthen und Pyren mit bis zu 25% bzw. bis zu 18%.

Die Verbindungen Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen und Dibenzo(a)anthracen tragen zur Summenkonzentration mit Anteilen deutlich unter 5% bei. In der Literatur wird für Böden von Gaswerken und Kokereien ein weitgehend vergleichbares PAH-Muster beschrieben (Preuss & Kläschen, 1994).

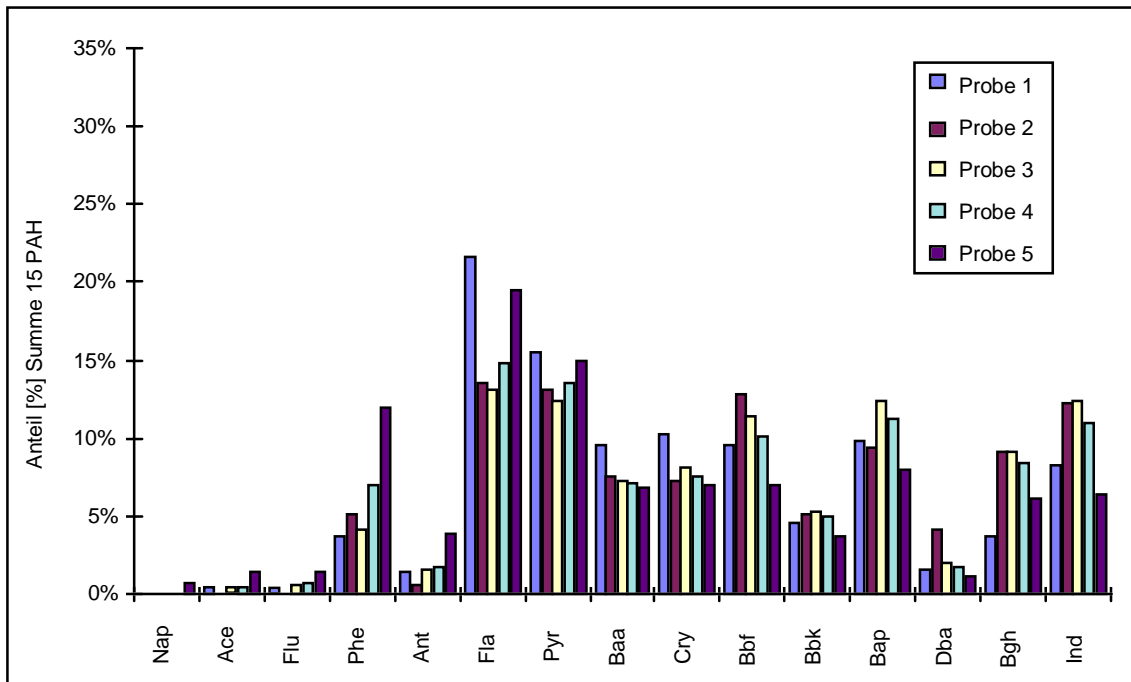


Abbildung 20: PAH-Profil der Proben 1-5, (mittlere Verteilung der Splitproben, n = 3)

4.4.1.1.2 Immunochemische Analytik

Im **Ris[®] Soil Test** wurden für die Messung der ersten zehn Proben die Bereiche 1 ppm, 10 ppm und 28 ppm untersucht². Für die übrigen sechs Proben (11-16) wurden die Entscheidungsbereiche 1 ppm, 5 ppm und 21 ppm gewählt. Die Testergebnisse und die Ergebnisse der HPLC-Analyse der Splitproben (Referenzwert) sind in Tabelle 52 dargestellt.

Bezüglich der Referenzwerte wurden bei 48 Messungen (16 Proben in drei Bereichen) drei Überbefunde und drei Unterbefunde erhalten. Vollständig richtig (in jedem der drei untersuchten Bereiche) wurden zehn Proben (63%) bewertet. Der Anteil an Überbefunden bzw. Unterbefunden betrug jeweils ca. 19%.

Die geringe Zahl an Unterbefunden, erscheint überraschend, wenn die Kreuzreaktivitäten berücksichtigt werden. Der Test kann bei der in den Referenzproben vorliegenden PAH-Verteilung im Mittel nur etwa 44% der Summenkonzentration erfassen.

² Wie später von Herstellerseite mitgeteilt wurde, war die Wahl des Bereichs 28 ppm nicht geeignet, da sich die zu untersuchenden Bereiche mindestens um den Faktor 4 unterscheiden sollten (vgl. Kap. 3.1.2).

Tabelle 52: Ris^c Soil Test, Realproben München

Probe	Testergebnis [ppm]			Referenzwert ^a [ppm]	Bewertung*
	Bereich 1 ppm	Bereich 10 ppm	Bereich 28 ppm		
1	>1	>10	>28	13.5	p (28)
2	<1(≤)	<10	<28	0.96	r
3	>1	>10 (≤)	<28	20.9	r
4	>1	>10	<28	23.7	r
5	>1	<10 (≤)	<28	14.2	n (10)
6	>1	>10 (≥)	<28	23.4	r
7	>1	>10	<28	19.5	r
8	>1	>10	>28	11.1	p (28)
9	>1	>10	<28	8.4	p (10)
10	>1	>10	<28	30.2	n (28)
	Bereich 1 ppm	Bereich 5 ppm	Bereich 21 ppm		
11	>1	>5	>21	92.3	r
12	>1	>5	>21	273.0	r
13	>1	>5 (≥)	<21	5.5	r
14	>1	>5	<21	33.2	n (21)
15	>1	>5	>21	58.5	r
16	>1	>5	>21	79.9	r

* richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n); in Klammern der betroffene Bereich Einteilung in die Kategorie „≤“ bzw. „≥“ ist für die Proben 7-10 und 14-16 nicht möglich

a) Referenzanalyse der Splitproben, $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy

Die Extraktionsausbeute im Test lag verglichen mit den Referenzwerten zwischen 18 und 97%. Eine Ausnahme bildet Probe 9, die im Extrakt einen höheren Summenwert (18.5 ppm) als in der Splitprobe (8.4 ppm) aufwies, so daß die Extraktionsausbeute bei >100% lag. In diesem Fall war die Überbestimmung der Probe im Test, demnach eher auf Inhomogenitäten in der Probe zurückzuführen.

Auch bei den bezüglich der Referenz zu niedrigen Ergebnissen der Proben 5, 10 und 14 lagen im Extrakt Konzentrationen (Anhang, Tabelle A 25) vor, die mit der Einteilung im Test übereinstimmen. Die Extraktionseffizienzen für diese Proben betragen 53%, 25% bzw. 18%.

Insgesamt zeigte der Test im Gegensatz zu den anhand der Kreuzreaktivitäten erwarteten Werten und den z.T. geringen Extraktionseffizienzen bei der Untersuchung der Realproben überwiegend richtige Ergebnisse bezüglich der Referenzmethode.

Vor den Untersuchungen im **PAH RaPID Assay** wurden alle Proben zusätzlich verdünnt. Die Proben 1-10 wurden zum Teil in zwei Verdünnungsstufen untersucht. Für die Proben 11-16 wurde die Probeneinwaage auf 5 g reduziert, zusätzlich wurden die Extrakte verdünnt. Für einige Proben wurde dennoch der lineare Testbereich geringfügig überschritten.

Im Test wurden für alle Proben (1-16) Überbefunde erhalten, ganz gleich ob die Referenzwerte oder der chromatographisch bestimmte Gehalt der eingesetzten Extrakte als Bezugswert diente.

Während in den produktspezifischen Untersuchungen innerhalb einer Probenart die Responsefaktoren relativ konstant waren, wurden bei der Messung von Realproben größere Abweichungen beobachtet. Die Responsefaktoren bezogen auf die Referenzwerte variierten zwischen den Proben und reichten von 1.4 bis 22.2 (Tabelle 53).

Im Vergleich zu den chromatographisch ermittelten Summenkonzentrationen in den Methanolextrakten (Anhang, Tabelle A 27) werden im Test Ergebnisse mit einem mittleren Responsefaktor von 11.4 (Verdünnung I) bzw. 14.5 (Verdünnung II) erhalten. Die Abschätzung hinsichtlich der Kreuzreaktivitäten des Tests bei dem in den Referenzproben vorliegenden PAH-Muster läßt Testergebnisse erwarten, die im Mittel um 60% erhöht sind. Die Ursachen für die wesentlich höheren Responsefaktoren in der Praxis sind demnach nicht nur in den Kreuzreaktivitäten zu finden. Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß der Test speziell auf Überbefunde optimiert wurde.

Die Extraktionsausbeuten der Proben 1-16 im Test variierten erheblich. Im Vergleich zu den Referenzwerten der Splitproben wurden im Test zwischen 11% und >100% extrahiert. Diese Unterschiede wurden überwiegend auf die inhomogene Probenzusammensetzung zurückgeführt.

Tabelle 53: PAH RaPID Assay, Realproben München

Probe	Testergebnis [ppm]		Referenzwert ^a [ppm]	Bewertung*	Responsefaktor ^b	
	Verd. I	Verd. II			Verd. I	Verd. II
1	88.7	–	7.8	p	11.3	–
2	9.9	–	1.3	p	7.8	–
3	137.9	178.2	40.1	p	3.4	4.4
4	162.2	151.2	44.2	p	3.7	3.4
5	64.0	90.8	15.0	p	4.3	6.0
6	92.4	170.3	36.0	p	2.6	4.7
7	84.4	93.0	21.2	p	4.0	4.4
8	111.3	–	16.5	p	6.8	–
9	111.3	–	14.1	p	7.9	–
10	–	268.3	33.0	p	–	8.1
11	–	473.4 [#]	89.7	p	–	5.3
12	–	528.9 [#]	73.4	p	–	7.2
13	–	60.3	42.1	p	–	1.4
14	–	188.6	8.5	p	–	22.2
15	–	537.9 [#]	42.5	p	–	12.7
16	–	484.0 [#]	240.5	p	–	2.0
				Mittelwert (RF)	5.7	6.8
				s	2.87	5.67
				Vk [%]	50	83

* richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

Verd. I: 1:40, Probe 2 1:10; Verd. II: 1:80

Testbereich überschritten

a) Referenzanalyse der Splitproben $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy

b) bzgl. Referenzwert

In Abbildung 21 sind die Korrelationen der Testergebnisse zu den Referenzwerten bzw. zum chromatographisch bestimmten Gehalt der im Test eingesetzten Methanolextrakte dargestellt.

Wie bereits die sehr unterschiedlichen Responsefaktoren zeigten, waren die Testergebnisse kaum mit den Referenzwerten korrelierbar.

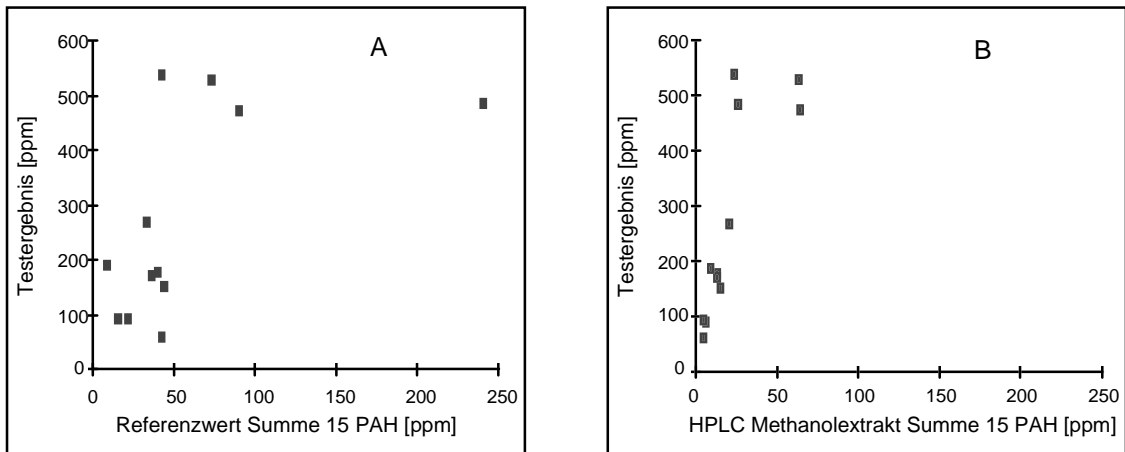


Abbildung 21: PAH RaPID Assay, Korrelation der Testergebnisse (Verd. II) zu den Referenzwerten (A), zur HPLC-Analyse der Methanolextrakte (Testextraktion) (B)

Ein einheitlicheres Bild wurde erhalten, wenn die Testergebnisse mit den Ergebnissen der HPLC-Analyse der Methanolextrakte verglichen wurden. Es handelt sich dabei um einen Methodenvergleich (Immunoassay und HPLC) an identischen Proben. Der Einfluß der Probenvorbereitung und möglicher Inhomogenitäten der Proben war hier ausgeschlossen.

Bei der Untersuchung von Realproben zeigte der PAH RaPID Assay, wie auch in den produktspezifischen Untersuchungen, eine deutliche Neigung zu Überbefunden. Die Responsefaktoren variierten jedoch stark im Gegensatz zu den Untersuchungen in der produktspezifischen Phase, wo innerhalb der Meßreihen vergleichsweise geringe Schwankungen zu verzeichnen waren.

Im **DTech PAH Test** führte die Bilanz der Untersuchung (Tabelle 54) gegenüber den Referenzwerten (HPLC-Analyse der Splitproben), zu 14 Unterbefunden, einem Überbefund und zu einem richtigen Ergebnis. Der Anteil an Falschanalysen lag damit bei über 90%.

Einige der Proben (1, 4, 6, 7, 14 und 16), die bezüglich der Referenz mit einem Unterbefund bewertet wurden, zeigten in den entsprechenden Isopropanolextrakten PAH-Konzentrationen, die die Einteilung im Test rechtfertigten (Anhang, Tabelle A 29). Insbesondere für die Proben 1, 6 und 14 wurden Extraktionsausbeuten <30% ermittelt, so daß die Konzentration in den Extrakten deutlich geringer war als die jeweiligen Referenzwerte. Andererseits wurde eine Probe (Probe 3), deren Isopropanolextrakt in der HPLC-Analyse einen Gehalt von 9.2 ppm ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) aufwies, im Test dem Bereich >25 ppm zugeordnet. Unabhängig von eventuellen Inhomogenitäten muß demnach von unzuverlässigen Testergebnissen ausgegangen werden.

Die Extraktionseffizienzen im Test variierten von 6-89%, im Mittel wurden etwa 53% der in der Referenzanalyse bestimmten Summenkonzentration extrahiert.

Tabelle 54: DTech PAH Test, Realproben München

Probe	Testergebnis [ppm]		Referenzwert ^a [ppm]	Bewertung*
	DTechtor	Farbkarte		
1	1-5	5	68.7	n
2	0.6-1	5	0.6	r
3	>25	10-20	21.7	p
4	10-25	10	27.1	n
5	5	10	15.3	n
6	10-25	10-20	94.8	n
7	5-10	10	13.5	n
8	1-5	5	10.1	n
9	1-5	5-10	7.9	n
10	5-10	10	52.8	n
11	10-25	25	77.2	n
12	10-25	25	116.1	n
13	1	10	6.5	n
14	1-5	10	15.1	n
15	10-25	25	67.6	n
16	10-25	25	58.0	n

* richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Referenzanalyse der Splitproben $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy

Die Auswertung der Proben wurde neben der Reflexionsmessung am DTechtor zusätzlich mit der Farbkarte vorgenommen. Es zeigte sich, daß die visuelle Auswertung durch den Farbvergleich der Membran mit der Farbkarte wenig objektiv war, zumal die Farbabstufungen schwer zu unterscheiden waren.

Unter Berücksichtigung der Kreuzreaktivitäten kann der Test bei der vorliegenden PAH-Verteilung (Referenzanalyse) im Mittel nur 46% der Summenkonzentration erfassen. Die somit erwartete Tendenz zu Unterbefunden wurde in den Untersuchungen bestätigt. Insgesamt war die Zahl der Falschanalysen bezüglich der Referenzwerte beträchtlich, so daß der Test auch bei diesen Untersuchungen keine zuverlässigen Ergebnisse lieferte.

4.4.1.2 Felduntersuchungen

In einer Feldstudie auf dem Sanierungsgebiet der ehemaligen Gasversorgung München wurden die Test-Kits hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für den Einsatz vor Ort bewertet. Im Feld wurden jeweils 10 Proben von zwei Haufwerken (HW I und HW II) mit unterschiedlichem Kontaminationsgrad untersucht. Ein Teil der Untersuchungen wurde unter Laborbedingungen wiederholt.

4.4.1.2.1 PAH-Profil der Proben

In Tabelle 55 und im Anhang (Tabelle A 30 bis A 31) sind die Ergebnisse der Referenzmessung für die Proben 1-10 der Haufwerke (HW) I und II angegeben.

Tabelle 55: Referenzanalyse der Proben aus HW I und HW II

Probe	Referenzwert $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy [ppm]	
	Haufwerk I (HW I)	Haufwerk II (HW II)
1	14.1	2420.7
2	7.8	2684.1
3	12.5	2700.3
4	5.8	1355.6
5	7.3	1985.2
6	14.2	2285.4
7	14.5	2553.1
8	9.1	2171.5
9	11.8	2000.0
10	10.0	2369.9
Mittelwert	10.7	2252.6
s	3.17	403.67
Vk [%]	30	18

Proben 1-5 (HW I bzw. HW II) als Splitproben

Die mittlere PAH-Belastung ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) der Proben aus HW I lag bei 10.7 ppm (Vk 30%). Der hohe Variationskoeffizient weist darauf hin, daß trotz Vorbehandlung der Proben durch Mischen und Sieben Inhomogenitäten nicht gänzlich ausgeschlossen werden können. Für die Proben aus HW II wurde eine erheblich höhere Kontamination von durchschnittlich 2252.6 ppm (Vk 18%) ermittelt.

In Abbildung 22 ist das PAH-Profil für HW I exemplarisch für die Proben 1-5 gezeigt, die übrigen Proben wiesen ein vergleichbares PAH-Muster auf. Der Anteil der einzelnen PAH an der Summenkonzentration war in den Proben ähnlich.

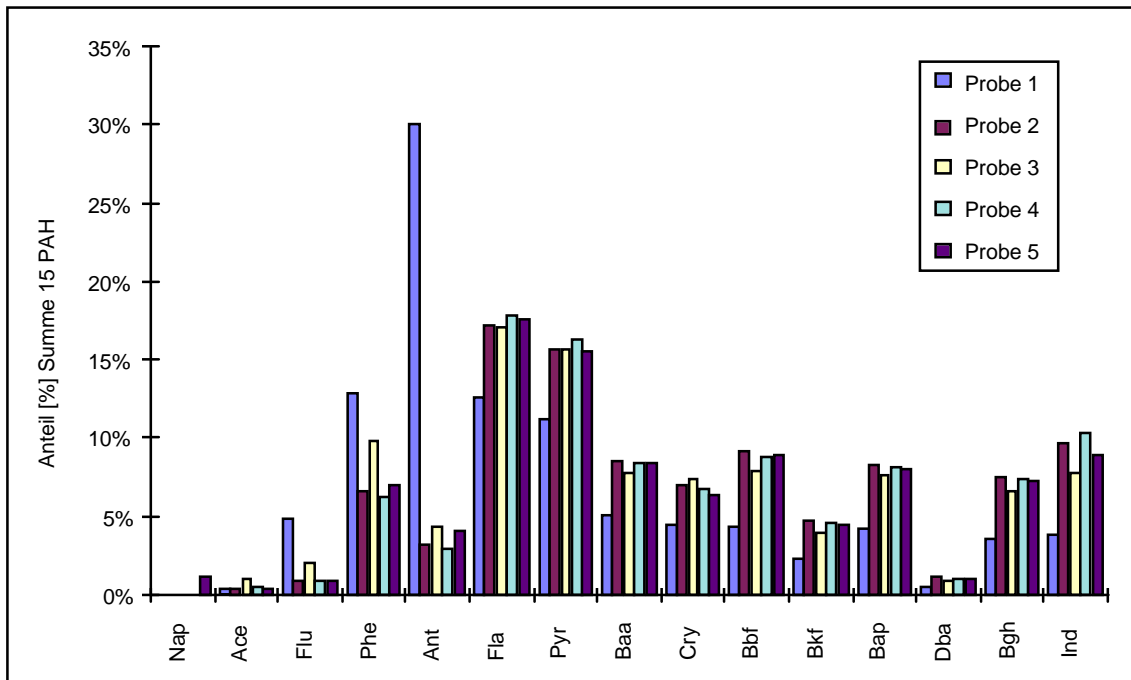


Abbildung 22: PAH-Profil der Proben 1-5 (HW I), Referenzanalyse

Eine Ausnahme stellte Probe 1 dar, die einen überdurchschnittlich hohen Anthracenanteil (30%) aufwies und auch für Fluoren (5%) und Phenanthren (13%) vergleichsweise erhöhte Anteile zeigte. Für alle anderen Verbindungen wurden dagegen geringere Anteile an der Summenkonzentration ermittelt.

Die Proben 1-5 von HW II zeigten in der Referenzanalyse einen deutlich höheren PAH-Gehalt als die Proben aus HW I. Das PAH-Profil der Proben (Abbildung 23) wies im Vergleich zu HW I eine abweichende Verteilung der PAH auf. Für Fluoranthen und Pyren wurden Anteile von bis zu 24% bzw. bis zu 16% erhalten. Die Anteile an Phenanthren (bis 23%) und Anthracen (bis 11%) waren gegenüber der Verteilung in HW I deutlich erhöht.

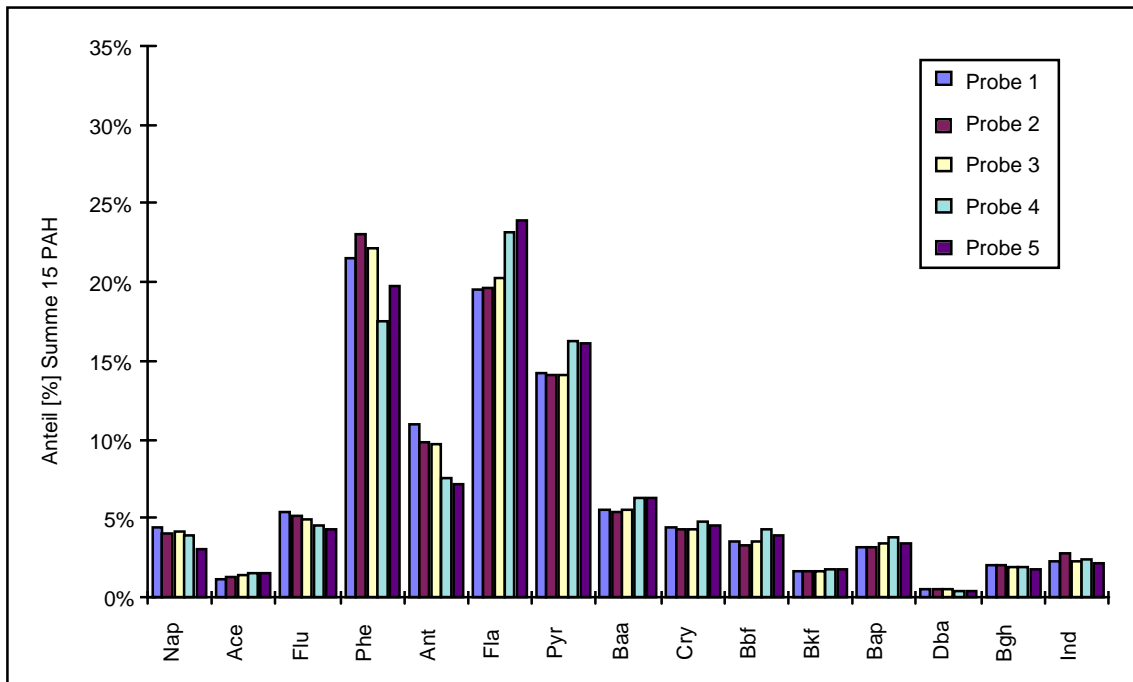


Abbildung 23: PAH-Profil der Proben 1-5 (HW II), Referenzanalyse

4.4.1.2.2 Immunochemische Analytik

In den Felduntersuchungen mit dem **Ris^z Soil Test** wurden, entsprechend dem Sanierungsleitwert von 20 ppm, die Proben in den Entscheidungsbereichen 1 ppm, 5 ppm und 21 ppm untersucht.

In den durchgeführten Messungen wurden gegenüber den Referenzwerten weder Überfunde noch Unterbefunde erhalten. Alle Proben wurden in den drei Bereichen richtig beurteilt. Nur unter Einbeziehung der Kategorie „ \leq “ bzw. „ \geq “ wurden im Bereich 21 ppm Abweichungen gefunden. Insgesamt vier Proben zeigten dann mit der Einteilung ≤ 21 ppm Überfunde.

Tabelle 56: Ris^c Soil Test , Realproben HW I

Probe	Testergebnis [ppm]			Bewertung ^a
	Bereich 1 ppm	Bereich 5 ppm	Bereich 21 ppm	
1	>1	>5	<21	r
2	>1	>5	<21 (≤)	r
3	>1	>5	<21	r
4	>1	>5	<21	r
5	>1	>5	<21 (≤)	r
6	>1	>5	<21	r
7	>1	>5	<21	r
8	>1	>5	<21	r
9	>1	>5	<21	r
10	>1	>5	<21	r

Wiederholungsmessung Labor				
Probe	Bereich 1 ppm	Bereich 5 ppm	Bereich 21 ppm	
1	>1	>5	<21 (≤)	r
2	>1	>5	<21	r
3	>1	>5	<21 (≤)	r
4	>1	>5	<21	r
5	>1	>5	<21	r

Kategorie „≤“ bzw. „≥“ ist für die Proben 6-10 nicht möglich
a) bzgl. Referenzwerte HW I, Tabelle 55
richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n);
in Klammern der betroffene Bereich

Für eine Meßreihe der Feldmessungen (Proben 1-5, HW II) wurde das Qualitätslimit des Tests nicht eingehalten, da die Differenz der Absorptionswerte der beiden Standards >0.3 war. Die Ergebnisse waren entsprechend der Testvorschrift in diesem Falle ungültig. Daß die Proben dennoch richtig beurteilt wurden, lag an der hohen PAH-Kontamination (>1000 ppm). Bei einem großen Analytüberschuß werden alle Bindungsstellen der Antikörper besetzt, so daß auf jeden Fall ein positives Ergebnis erhalten wird.

Tabelle 57: Ris^c Soil Test, Realproben HW II

Probe	Testergebnis [ppm]			Bewertung ^a
	Bereich 1 ppm	Bereich 5 ppm	Bereich 21 ppm	
1	>1 [#]	>5 [#]	>21 [#]	–
2	>1 [#]	>5 [#]	>21 [#]	–
3	>1 [#]	>5 [#]	>21 [#]	–
4	>1 [#]	>5 [#]	>21 [#]	–
5	>1 [#]	>5 [#]	>21 [#]	–
6	>1	>5	>21	r
7	>1	>5	>21	r
8	>1	>5	>21	r
9	>1	>5	>21	r
10	>1	>5	>21	r

Wiederholungsmessung Labor				
Probe	Bereich 1 ppm	Bereich 5 ppm	Bereich 21 ppm	
1	>1	>5	>21	r
2	>1	>5	>21	r
3	>1	>5	>21	r
4	>1	>5	>21	r
5	>1	>5	>21	r

Qualitätslimit des Herstellers überschritten, Meßwerte ungültig

a) bzgl. Referenzwerte HW II, Tabelle 55

richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n);

in Klammern der betroffene Bereich

Anhand der Kreuzreaktivitäten und der PAH-Verteilung in den Referenzproben wurde der im Test erfaßbare Anteil der Gesamtkonzentration für die Proben aus HW I mit 46% abgeschätzt. Eine Ausnahme bildete Probe 1, die vergleichsweise mehr Phenanthren und Anthracen enthielt. Diese Verbindungen haben im Test die höchsten Kreuzreaktivitäten (Phe 100%, Ant 123 %), so daß dann theoretisch 74% der Gesamtkonzentration erfaßt werden.

Für die Proben aus HW II sollte der Test theoretisch etwa 64% der Summenkonzentration erkennen.

Der PAH-Gehalt der Methanolextrakte war in allen Fällen geringer als der mit der Referenzmethode bestimmte PAH-Gehalt der Proben (Anhang, Tabelle A 32, A 33). Die Extraktionseffizienz lag bei 34 bis 91%, wenn nur die Meßwerte der Methanolextrakte mit ihren dazugehörigen Splitproben (Proben 1-5, Laboruntersuchung) verglichen wurden. Beim Vergleich des PAH-Gehalts der vor Ort

hergestellten Methanolextrakte mit den Referenzproben wurden Extraktionseffizienzen zwischen 26% und 98% erhalten.

Unter Feldbedingungen war der Ris^c Soil Test ohne Schwierigkeiten durchzuführen. Ungeachtet der geringen Kreuzreaktivitäten wurden im Test richtige Ergebnisse erhalten. Die Meßwerte, die mit dem Differentialphotometer ermittelt wurden, führten zu den gleichen Testergebnissen wie die mit dem üblicherweise in den Untersuchungen verwendeten Photometer (RPA-I RaPID Analyzer) gemessenen Absorptionswerte. Unter Feld- und Laborbedingungen wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

Im **PAH RaPID Assay** wurden die Proben zusätzlich zur Verdünnung nach Testvorschrift verdünnt. Die Verdünnung der Proben bei der Feldmessung wurde, anhand der organoleptischen Beurteilung der Bodenproben und ihrer Methanolextrakte sowie unter Berücksichtigung der bisher festgestellten Tendenz zur Überbestimmung gewählt.

In praktisch allen Messungen wurden Überbefunde erhalten. Die Ausnahme bildete eine Probe (HW I, Probe 1), die vom Test richtig mit „nicht nachgewiesen“ (n.n.) bewertet wurde.

Anhand der Kreuzreaktivitäten wurde für die Proben des HW I mit Ergebnissen gerechnet, die 60% über dem Referenzwert liegen. Für die Proben des HW II wurde eine Überbestimmung um 70% erwartet. Ausgenommen waren zwei Proben, die höhere Anteile an Fluoranthen und Pyren an der Gesamtkonzentration aufwiesen. Die Kreuzreaktivitäten dieser Verbindungen liegen bei >100%, so daß für diese Proben die Ergebnisse theoretisch um 80% über dem Referenzwert liegen sollten. Die Testergebnisse waren indes wesentlich höher als unter Berücksichtigung der Kreuzreaktivitäten erwartet wurde (Tabelle 58 und Tabelle 59).

Die Responsefaktoren in der Feldmessung für HW I lagen zwischen 5.1 und 20.0 bezüglich der Referenzwerte. In der Laboruntersuchung wurden Responsefaktoren zwischen 4.4 und 20.8 erhalten. Eine Ausnahme bildete der Responsefaktor von 41.2, der für Probe 2 ermittelt wurde. Im Methanolextrakt dieser Probe wurde ein wesentlich höherer Gehalt (23.8 ppm Σ 15 PAH, ohne Acy) als in der Referenzprobe (7.8 ppm) bestimmt, so daß ein erhöhter Responsefaktor bezüglich des Referenzwertes erhalten wurde.

Die Testergebnisse waren in der höheren Verdünnung (Verd. II) häufig niedriger als in den weniger verdünnten Proben, wobei die Schwankungen im Rahmen der bisher festgestellten Präzision des Tests lagen.

Tabelle 58: PAH RaPID Assay, Realproben HW I

Probe	Testergebnis [ppm]		Bewertung ^a	Responsefaktor ^a	
	Verd. I	Verd. II		Verd. I	Verd. II
1	77.4	n.n.	p (Verd. II, r)	5.5	/
2	88.6	76.6	p	11.4	9.9
3	72.8	63.4	p	5.8	5.1
4	116.8	93.1	p	20.0	16.0
5	98.8	107.6	p	13.6	14.8
6	84.0	69.2	p	5.9	4.9
7	113.7	86.4	p	7.8	6.0
8	81.7	76.0	p	9.0	8.4
9	140.0	121.4	p	11.9	10.3
10	91.7	85.8	p	9.2	8.6
			Mittelwert (RF)	10.0	9.3
			s	4.47	3.97
			Vk [%]	45	43
Wiederholungsmessung Labor					
1	61.9	77.0	p	4.4	5.5
2	–	320.0	p	–	41.2
3	116.0	112.2	p	9.3	9.0
4	70.4	57.0	p	12.1	9.8
5	150.2	151.2	p	20.7	20.8
			Mittelwert ^b (RF)	11.6	11.3
			s ^b	6.83	6.65
			Vk ^b [%]	59	59

Verd I: 1:40; Verd II: 1:80

a) bzgl. Referenzwerte HW I, Tabelle 55

richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

b) Probe 2 wird nicht gewertet

Die Extraktionseffizienz lag für HW I, wenn Splitproben verglichen wurden (Proben 1-5, Laboruntersuchung), bei 41% bis >100%. Für die Methanolextrakte der Feldmessung wurden Extraktionseffizienzen zwischen 57% und >100% erhalten.

Proben, die im Methanolextrakt eine höhere PAH-Summenkonzentration aufwiesen als in der Splitprobe, zeigten erwartungsgemäß im Test erhöhte Responsefaktoren. Demnach werden die hohen Variationskoeffizienten der Responsefaktoren bezüglich der Referenzwerte nicht gänzlich durch testbedingte Falschanalysen, sondern auch durch Inhomogenitäten in den Proben verursacht. Dies zeigte sich in einem Vergleich der Testergebnisse mit dem chromatographisch ermittelten PAH-Gehalt der entsprechenden Methanolextrakte. Die Testergebnisse (z.B. Verd. I, Feldunter-

suchung) waren im Mittel um den Faktor 10.8 (Vk 9%) gegenüber dem Gehalt der Methanolextrakte (Tabelle A 34) erhöht. Da identische Proben verglichen wurden, war der Variationskoeffizient des mittleren Responsefaktors kleiner als der bezüglich der Referenz (Vk 45%) ermittelte.

Die Proben aus HW II wurden vor der Messung im Test zusätzlich um den Faktor 10^4 verdünnt.

Die Responsefaktoren (Tabelle 59) der Feldmessung lagen zwischen 2.7 und 14.5. In der Laboruntersuchung wurden Responsefaktoren zwischen 4.7 und 10.2 ermittelt.

Tabelle 59: PAH RaPID Assay, Realproben HW II

Probe	Testergebnis [ppm]	Bewertung ^a	Responsefaktor ^a
1	9410.0	p	3.9
2	7370.0	p	2.7
3	15140.0	p	5.6
4	19720.0	p	14.5
5	15590.0	p	7.9
6	18740.0	p	8.2
7	18420.0	p	7.2
8	18000.0	p	8.3
9	15230.0	p	7.6
10	32980.0	p	13.9
Mittelwert (RF)			8.0
s			3.79
Vk [%]			47
Wiederholungsmessung Labor			
1	24790.0	p	10.2
2	14690.0	p	5.5
3	13120.0	p	4.9
4	6390.0	p	4.7
5	12610.0	p	6.4
Mittelwert (RF)			6.3
s			2.28
Vk [%]			36

a) bzgl. Referenzwerte HW II, Tabelle 55
richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

Inhomogenitäten, wie in den Proben von HW I, wurden hier nicht in dem Maße beobachtet, so daß die Extraktionseffizienzen der Schnellextraktion immer <100% waren. Für die Proben von HW II lagen die Extraktionseffizienzen zwischen 34 und 80%, wenn die Extrakte der Felduntersuchung mit den Referenzwerten bzw. zwischen 23 und 62% wenn nur Splitproben (Laboruntersuchung) verglichen wurden.

Im Vergleich zu dem in den Methanolextrakten bestimmten PAH-Gehalt (Anhang, Tabelle A 35) lagen die Testergebnisse für HW II in der Feld- und Laboruntersuchung im Mittel um den Faktor 17 höher (Vk 32 bis 38%).

Insgesamt wurden für alle untersuchten Proben (HW I und II) große Schwankungen innerhalb der Responsefaktoren festgestellt. Ein konstanter geländespezifischer Faktor zur Anpassung der Testergebnisse ließ sich nicht ermitteln. Somit waren die Testergebnisse nur bedingt aussagekräftig.

Die Ergebnisse der immunochemischen Analyse waren mit den Referenzwerten nicht korrelierbar, wie die heterogenen Responsefaktoren zeigten. Bessere Übereinstimmung wurde gegenüber dem chromatographisch ermittelten Gehalt der Methanolextrakte (Anhang, Tabelle A 34, A 35) insbesondere bei HW I erhalten. In Abbildung 24 sind die Testergebnisse mit den entsprechenden Referenzwerten bzw. dem PAH-Gehalt der im Test eingesetzten Methanolextrakte dargestellt.

So wird neben prinzipiellen Schwächen des Tests als Ursache für die mit der Referenz praktisch nicht mehr korrelierbaren Ergebnisse die inhomogene Probenmatrix vermutet.

Zwischen den Untersuchungen unter Feld- und Laborbedingungen wurden bei HW I geringfügige Abweichungen festgestellt. Der mittlere Responsefaktor unter Laborbedingungen lag im Mittel etwas höher, wobei die Unterschiede bei Berücksichtigung der hohen Variationskoeffizienten der Responsefaktoren nicht signifikant waren.

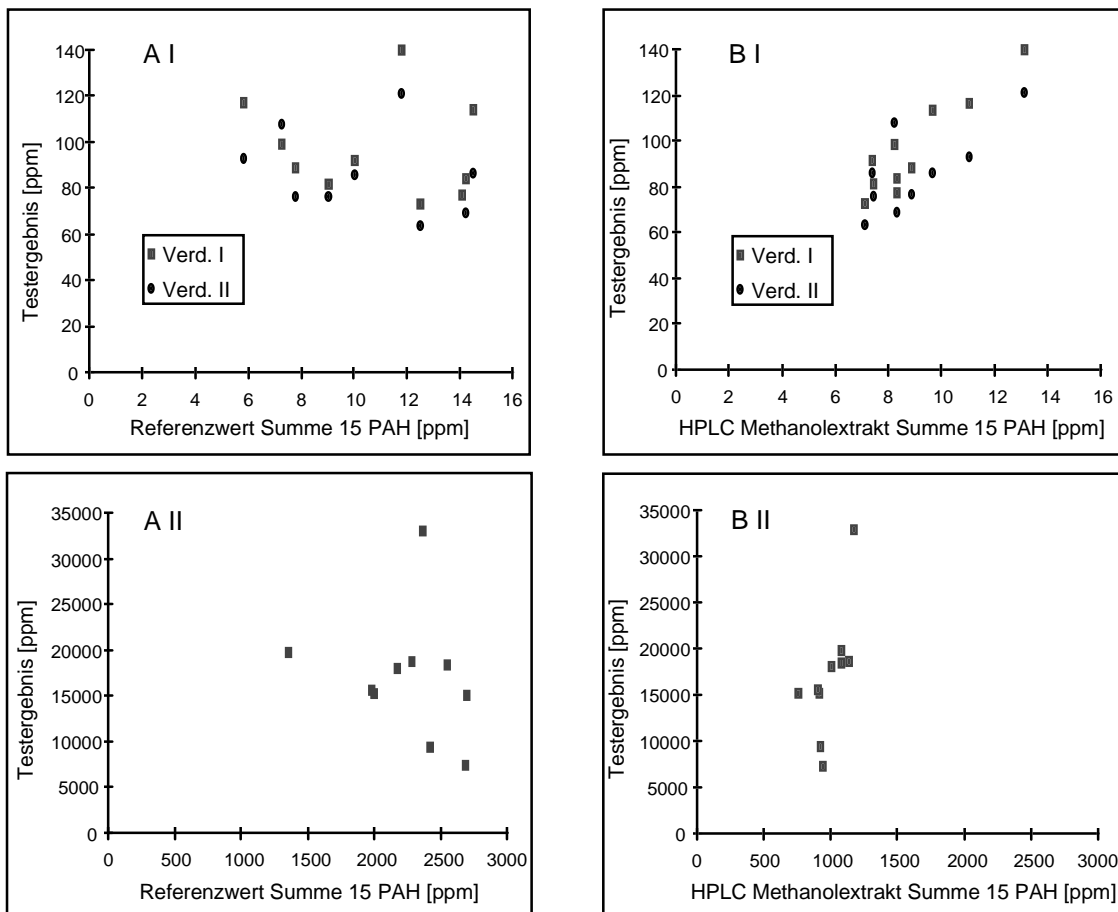


Abbildung 24: PAH RaPID Assay, Korrelation der Testergebnisse zu den Referenzwerten (A) und zum Gehalt der Methanolextrakte (Testextraktion) (B) I = HW I; II = HW II

Im **DTech PAH** Test wurden insgesamt 30 Messungen durchgeführt, drei der Feldmessungen wurden in der Auswertung aufgrund von Durchführungsfehlern nicht berücksichtigt. Die Messung dieser Proben wurde im Labor wiederholt. Bezogen auf die Referenzwerte zu den verbleibenden 27 Messungen wurden im Test elf richtige Ergebnisse, vier Überbefunde und zwölf Unterbefunde erhalten. Damit lag der Anteil an Falschanalysen bei 59%.

Anhand der Kreuzreaktivitäten und der in den Referenzproben vorliegenden PAH-Verteilung wurde die theoretisch vom Test erfaßte Menge abgeschätzt. Bei den Proben des HW I sollten im Test ca. 45% der vorliegenden Konzentration erfaßt werden. Die Proben aus HW II zeigten eine PAH-Verteilung, die die Erfassung von durchschnittlich 43% der Summenkonzentration zuließ. Die Tendenz zu Unterbefunden, wie sie in den Messungen vorwiegend auftrat, kann folglich durch die Kreuzreaktivitäten bedingt sein.

Die Felduntersuchung der Proben von HW I führte überwiegend zu Unterbefunden (56%), während in der Laboruntersuchung der Proben 1-5 mehrheitlich Überbefunde erhalten wurden. Ein Einfluß der Temperatur auf die Testergebnisse war hier nicht ganz auszuschließen, da während der Felduntersuchungen die Temperatur bei 27°C und damit 5°C höher als die Raumtemperatur unter Laborbedingungen lag. Der Hersteller gibt in den Testunterlagen einen Arbeitsbereich von 7-38°C an, dennoch ist ein Einfluß der Temperatur möglich, wie Untersuchungen mit dem DTech Test für Trinitrotoluol zeigten (Eikenberg, 1999).

Die Extraktionseffizienz für HW I lag beim Vergleich von Splitproben (Proben 1-5, Laboruntersuchung) zwischen 47% und >100%. Für die im Feld hergestellten Isopropanolextrakte wurden die Extraktionsausbeuten von 25% und 89% ermittelt. Die Daten der HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte sind im Anhang (Tabelle A 36) aufgeführt.

Die z.T. durch Inhomogenitäten in den Proben bedingten Konzentrationsunterschiede zwischen den im Test eingesetzten Isopropanolextrakten und den Referenzproben wurden als Ursache für Falschanalysen praktisch ausgeschlossen. Nur in einem Fall wurde im Isopropanolxtrakt ein PAH-Gehalt ermittelt, der das Testergebnis rechtfertigte. Probe 3 zeigte im Extrakt einen PAH-Gehalt von 3.2 ppm ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy), der mit dem Testergebnis (Bereich 1-5 ppm) übereinstimmt, während der Referenzwert bei 12.5 ppm lag.

Für Proben, deren Isopropanolextrakt einen höheren Gehalt als die Referenzprobe aufwies, wurden in den Testergebnissen kaum Auswirkungen festgestellt.

Tabelle 60: DTech PAH Test, Realproben HW I

Probe	Testergebnis [ppm]		Bewertung ^a
	DTechtor	Farbkarte	DTechtor
1	1-5	10	n
2	0.6-1	5	n
3	1-5	10	n
4	1-5**	10	–
5	10-25	10	p
6	10-25	10	r
7	10-25	25	r
8	5-10	10	r
9	1-5	10	n
10	1-5	5	n

Wiederholungsmessung Labor			
1	10-25	≥25	r
2	10-25	≥25	p
3	>25	≥25	p
4	5-10	10	r
5	10	10	p

**Durchführungsfehler

a) bzgl. Referenzwerte HW I, Tabelle 55

richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

Bei der Untersuchung der Proben aus HW II ergaben sich Probleme, die durch den Testaufbau verursacht waren. Die Proben aus HW II wiesen einen sehr hohen PAH-Gehalt ($\sum 15 \text{ PAH} > 1000 \text{ ppm}$) auf, demzufolge waren die Extrakte stark gelb gefärbt. Diese Gelbfärbung wurde zwar bis zu einem bestimmten Grad durch die Verdünnung der Extrakte im Test abgeschwächt, dennoch führte sie zu einer Färbung der Membran, an deren Oberfläche der Test durchgeführt wird. Da die Reflexion der Membran nach der Substratreaktion die Meßgröße darstellt, kann eine Verfärbung die Meßergebnisse verfälschen.

Tabelle 61: DTech PAH Test, Realproben HW II

Probe	Testergebnis [ppm]		Bewertung ^a
	DTechtor	Farbkarte	DTechtor
1	>25**	>25	–
2	>25**	>25	–
3	>25	>25	r
4	25	>25	n
5	>25	>25	r
6	>25	>25	r
7	5-10 ^b	10	n
8	1-5 ^b	5	n
9	1-5 ^b	10	n
10	1-5 ^b	10	n
Wiederholungsmessung Labor			
1	>25	≥25	r
2	25	≥25	n
3	25	≥25	n
4	>25	≥25	r
5	>25	≥25	r

**Durchführungsfehler

a) bzgl. Referenzwerte HW II, Tabelle 55

richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

b) Verdünnung der Proben 1:100

Ein Teil der Proben wurde in der Feldmessung um den Faktor 100 verdünnt, um diese Problematik zu umgehen. Jedoch wurden für diese Proben nur Unterbefunde erhalten, während die Ergebnisse der unverdünnten Proben weitgehend richtig waren. Ursache dafür ist (neben der Verfärbung der Membran durch die Extrakte), wie schon bei den Untersuchungen mit dem Ris^c Soil Test erwähnt, der hohe Analytüberschuß in der Probenlösung. Alle Bindungsstellen der Antikörper sind durch Analytmoleküle besetzt, so daß immer der maximale Wert (>25 ppm) angezeigt wird.

Die Extraktionseffizienz für HW II lag bei 32 bis 70% für die Splitproben (Laboruntersuchung), für die im Feld hergestellten Isopropanolextrakte zwischen 40% und 73%. Der chromatographisch ermittelte Gehalt der Isopropanolextrakte ist im Anhang (Tabelle A 37) gezeigt.

Die Auswertung mit der Farbkarte zeigte z.T. Ergebnisse, die in grober Näherung dem Referenzwert entsprachen. Aufgrund der schwer zu unterscheidenden Farbabstufungen, ist jedoch die Auswertung mit dem Reflektometer (DTechtor) empfehlenswert.

In der Felduntersuchung wurden mit dem DTech PAH Test überwiegend falsche Ergebnisse erhalten. Unterschiede zwischen Feld- und Labormessung wurden für HW I beobachtet, die unter Umständen durch Temperaturschwankungen bedingt waren. Bei der Untersuchung hochkontaminierter Proben (HW II) wurde die Testmembran durch die Färbung der Extrakte beeinträchtigt.

Der Einsatz des DTech PAH Test für Feldmessungen erscheint nicht sinnvoll, da die Ergebnisse unzuverlässig sind und auch eine Temperaturabhängigkeit nicht gänzlich auszuschließen ist.

4.4.2 Sanierungsgelände Stadtallendorf

Beim Standort Stadtallendorf handelt es sich um eine Rüstungsaltpaste mit einer ehemaligen Fabrik zur Herstellung von Trinitrotoluol. Die Energieversorgung wurde über ein Gaswerk sichergestellt, so daß auf dem Gelände neben nitroaromatischen Verbindungen auch PAH-Kontaminationen auftreten. Das Sanierungsvorhaben wurde als BMBF-Projekt „Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des Standortes Stadtallendorf/Hessen“ an die Hessische Industriemüll GmbH vergeben. Als Sanierungsleitwert wurde für den Standort Stadtallendorf in Anlehnung an die Hessische Altlastenverordnung für PAH der Wert $<10 \text{ ppm } \Sigma 16 \text{ EPA PAH}$ festgelegt, der auf eine Nutzung als Wohngebiet bezogen ist (BMBF, 1995).

Vom Gelände wurden 20 Proben mit dem Ris^c Soil Test und dem PAH RaPID Assay untersucht. Der DTech PAH Test stand für diese Untersuchungen, bedingt durch die Einstellung der Produktion, nicht mehr zur Verfügung.

Für den Ris^c Soil Test und den PAH RaPID Assay wurde ein einheitliches Extraktionskit eingesetzt. Somit wurde jede Probe nur einmal mit Methanol extrahiert und der Extrakt anschließend in beiden Test-Kits analysiert.

4.4.2.1 PAH-Profil der Proben

In Tabelle 62 sind die Ergebnisse der Referenzanalyse der Proben 1-20 vom Sanierungsgebiet Stadtallendorf dargestellt. Die PAH-Konzentration war, da jede Probe von einem anderen Geländepunkt entnommen wurde, sehr unterschiedlich und reichte von $<1 \text{ ppm}$ bis zu $>250 \text{ ppm}$.

Tabelle 62: Stadtallendorf, Referenzanalyse der Splitproben

Probe	Referenzwert ^a [ppm]	Probe	Referenzwert ^a [ppm]
1	0.25	11	8.12
2	0.76	12	0.19
3	0.03	13	23.26
4	0.04	14	48.20
5	0.02	15	0.79
6	0.20	16	3.98
7	0.06	17	0.73
8	1.64	18	0.47
9	1.25	19	262.86
10	8.69	20	52.96

a) Referenzanalyse $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy

Das PAH-Verteilungsmuster der Proben ist exemplarisch für die Proben 1-5 (Abbildung 25) und für die Proben 11, 13, 14, 19 und 20 (Abbildung 26) dargestellt. Die Einzeldaten für alle Proben sind im Anhang (Tabelle A 38) aufgeführt.

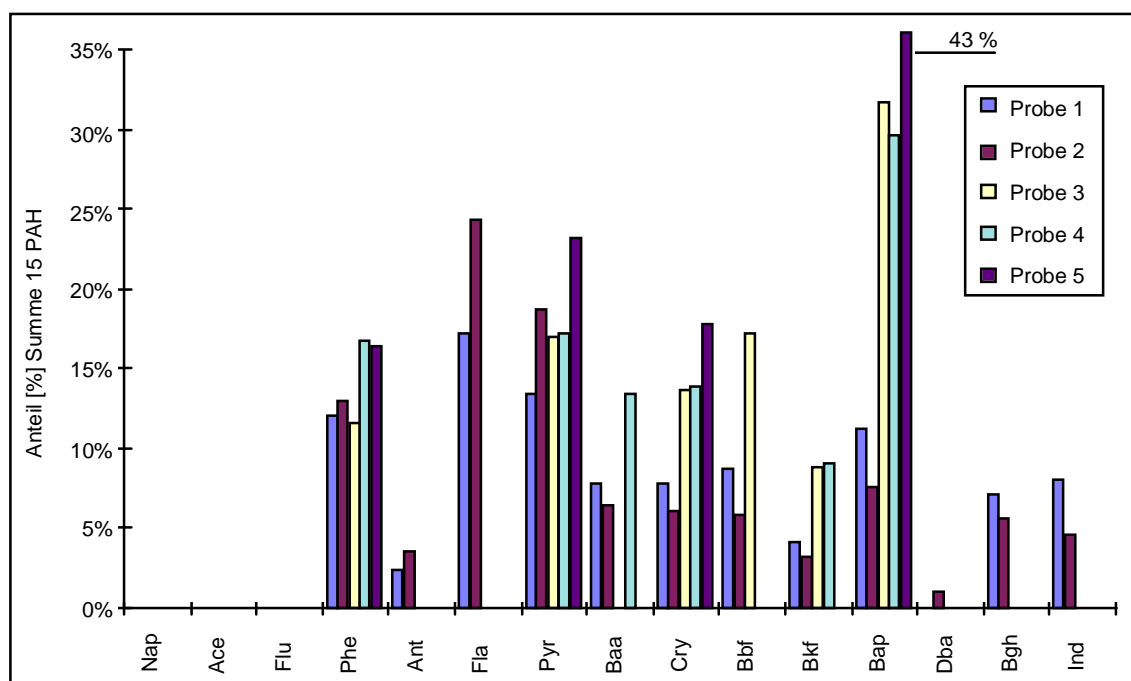


Abbildung 25: Stadtallendorf, PAH-Profil der Proben 1-5 (Referenzanalyse)

Die Proben 1-5 wiesen Summenkonzentrationen <1 ppm ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) auf; häufig wurden nicht alle 15 Verbindungen nachgewiesen. Die höchsten Anteile an der

Summenkonzentration zeigten die Verbindungen Fluoranthen, Pyren und in drei Proben Benzo(a)pyren.

In den Proben 6-10 wurden für Fluoranthen und Pyren die höchsten Anteile an der Summenkonzentration ermittelt. Hohe Anteile an Benzo(a)pyren wurden nur in Probe 7 erhalten.

In Abbildung 26 ist das PAH-Profil für Proben mit einer höheren PAH-Kontamination (>8 ppm) gezeigt. Den größten Beitrag zur Summenkonzentration lieferten hier Fluoranthen und Pyren sowie teilweise Phenanthren bzw. Benzo(a)pyren.

In den Proben 12, 15 und 16-18 (Anhang, Tabelle A 38) wurden für die Verbindungen Fluoranthen und Pyren die höchsten Anteile an der Summenkonzentration erhalten.

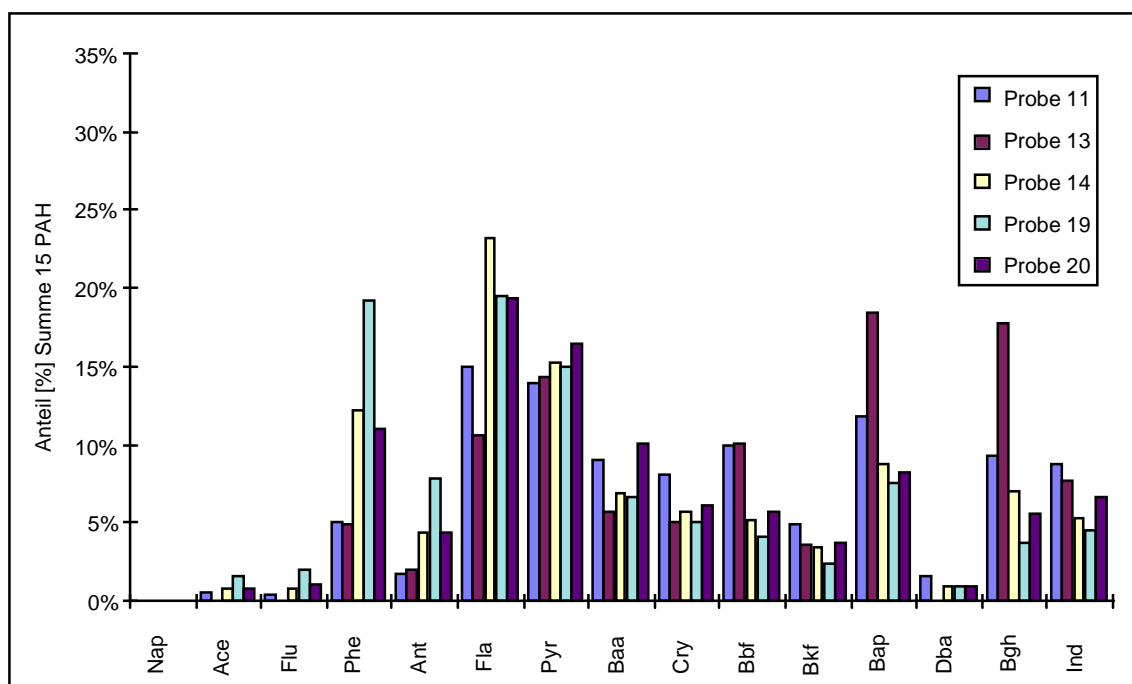


Abbildung 26: Stadtallendorf, PAH-Profil der Proben 11, 13, 14, 19 und 20 (Referenzanalyse)

4.4.2.2 Immunochemische Analytik

In dieser Untersuchungsreihe wurde für den Ris^c Soil Test und den PAH RaPID Assay ein einheitliches Extraktionskit eingesetzt, so daß in beiden Test-Kits ein identischer Extrakt analysiert wurde. Die Daten der chromatographischen Analyse der Methanolextrakte sind dem Anhang (Tabelle A 39) zu entnehmen.

Die Extraktionseffizienz war sehr unterschiedlich, sie reichte von 7% bis >100%. Die PAH-Konzentrationen, die für eine Probe in den verschiedenen Extrakten

(Methanolextrakt der Tests, Extrakt für die Referenzanalytik) chromatographisch bestimmt wurden, wichen z.T. stark voneinander ab. Bei zwei Proben (Probe 3 bzw. Probe 12) wurde im Methanolextrakt gegenüber der Referenz ein um Faktor 2 bzw. 8 höherer PAH-Gehalt bestimmt, andere Methanolextrakte hingegen zeigten wesentlich geringere Werte als die Referenzproben.

Die Proben wurden nach der Entnahme im Feld weder gesiebt noch in anderer Weise homogenisiert, so daß, wie auch die variablen Extraktionsausbeuten zeigen, von einer inhomogenen Probenzusammensetzung ausgegangen werden muß.

Im **Ris^c Soil Test** wurden die Proben in den Bereichen 1 ppm, 5 ppm und 21 ppm untersucht. Eine Abschätzung anhand der Kreuzreaktivitäten zeigte, daß der Test im Mittel nur weniger als 50% der Summenkonzentration (Referenzproben) erfassen kann.

Bezüglich der Referenzwerte wurden bei 60 Messungen (20 Proben in drei Bereichen) 54 richtige, vier Überbefunde und zwei Unterbefunde erhalten. Damit ergab sich ein Anteil an Falschanalysen von 10%. Wurden nicht die einzelnen Messungen, sondern nur die vollständig richtige Einordnung der Proben bewertet, so lag der Anteil an Über- bzw. Unterbefunden bei jeweils 10%.

Probe 3 wurde in den Bereichen 1 und 21 ppm richtig, im Bereich 5 ppm aber falsch bestimmt. Da es sich um ein und dieselbe Probe in verschiedenen Verdünnungen handelte, war ein Verdünnungsfehler als Ursache für die falsche Einordnung der Probe nicht auszuschließen.

In den Extrakten der im Bereich 1 ppm falsch bewerteten Proben (8 und 16) lagen deutlich geringere PAH-Konzentrationen (Anhang, Tabelle A 39) als in den Referenzproben vor. Die falsche Zuordnung wurde demnach durch die unterschiedlichen Konzentrationen im Methanolextrakt und in der Referenzprobe hervorgerufen.

Tabelle 63: Ris^c Soil Test, Realproben Stadtallendorf

Probe	Testergebnis [ppm]			Bewertung ^a
	Bereich 1 ppm	Bereich 5 ppm	Bereich 21 ppm	
1	<1	<5	<21	r
2	>1	<5	<21	p (1)
3	<1	>5 (≥)	<21	p (5)
4	<1	<5	<21	r
5	<1	<5	<21	r
6	<1	<5	<21	r
7	<1	<5	<21	r
8	<1	<5	<21	n (1)
9	>1	<5	<21	r
10	>1	>5	<21	r
11	>1	>5	<21	r
12	>1	>5	<21	p (1/5)
13	>1	>5	>21	r
14	>1	>5	>21	r
15	<1	<5	<21	r
16	<1	<5	<21	n (1)
17	<1	<5	<21	r
18	<1	<5	<21	r
19	>1	>5	>21	r
20	>1	>5	>21	r

Einteilung in die Kategorie „≤“ bzw. „≥“ ist für die Proben 6-10 nicht möglich

a) bzgl. Referenzwerte Tabelle 62

richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)
in Klammern der betroffene Bereich

Für Probe 12 wurde im Methanolextrakt ein PAH-Gehalt (1.6 ppm Σ 15 PAH, ohne Acy) ermittelt, der gegenüber dem Referenzwert um Faktor 8 erhöht war, so daß die Bewertung der Probe mit >1 ppm gerechtfertigt war. Die Zuordnung dieser Probe zum Gehalt >5 ppm war jedoch auch unter diesem Aspekt falsch.

Insgesamt lieferte der Ris^c Soil Test in dieser Untersuchung weitgehend richtige Ergebnisse. Die Falschanalysen wurden eher durch die inhomogene Probenzusammensetzung als durch Schwächen des Tests verursacht.

Im **PAH RaPID Assay** wurden die Proben vor der Messung verdünnt, um den Testbereich einzuhalten. Die Verdünnung wurde anhand der organoleptischen Beurteilung der Proben und ihrer Extrakte festgelegt.

Entsprechend der PAH-Verteilung in den Referenzproben wurde unter Berücksichtigung der Kreuzreaktivitäten im Test eine Überbestimmung im Mittel um 70% erwartet. Der Responsefaktor in der Praxis überschritt diesen Wert häufig, nur in Ausnahmefällen wurden geringere Responsefaktoren ermittelt (Tabelle 64).

Tabelle 64: PAH RaPID Assay, Realproben Stadtallendorf

Probe	Verd.	Testergebnis [ppm]	Bewertung ^a	Responsefaktor ^a
1	–	3.2	p	12.9
2	1:20	5.0	p	6.6
3	–	0.9	p	27.7
4	–	0.6	p	16.9
5	–	0.4	p	20.8
6	–	2.7	p	13.6
7	–	0.5	p	7.3
8	–	2.5	p	1.5
9	1:50	40.9	p	32.8
10	1:50	58.0	p	6.7
11	1:50	79.1	p	9.7
12	1:50	27.9	p	144.5
13	1:100	63.6	p	2.7
14	1:100	295.5	p	6.1
15	–	4.8	p	6.0
16	1:20	5.0	p	1.3
17	1:20	5.4	p	7.3
18	1:20	3.2	p	6.8
19	1:100	288.6	p	1.1
20	1: 50	226.5	p	4.3
			Mittelwert ^b (RF)	10.1
			s ^b	8.85
			Vk ^b [%]	87

a) bzgl. Referenzwerte Tabelle 62

richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

b) Probe 12 wurde nicht gewertet

Die Messung der Realproben vom Gelände Stadtallendorf führte im PAH RaPID Assay ausschließlich zu Überbefunden. Die Responsefaktoren im Test waren sehr heterogen (Vk 87%) und lagen zwischen 1.1 und 32.8. Der außerordentlich hohe Responsefaktor von 144.5 (Probe 12) wurde dadurch bedingt, daß im Methanolextrakt ein wesentlich

höherer PAH-Gehalt (1.6 ppm Σ 15 PAH, ohne Acy) vorlag als in der Referenzprobe (0.2 ppm), so daß auch im Test ein höheres Ergebnis erhalten wurde.

In bezug auf die im Methanolextrakt chromatographisch bestimmte PAH-Summenkonzentration waren die Testergebnisse im Mittel um den Faktor 18 (Vk 50%) erhöht. Der hohe Variationskoeffizient zeigt, daß die sehr unterschiedlichen Responsefaktoren bezüglich der Referenzwerte nicht allein auf eine inhomogene Probenzusammensetzung zurückzuführen sind. Die Proben wurden an verschiedenen Punkten des Geländes entnommen und unterschieden sich in ihrer Konsistenz, so daß durch das Vorliegen verschiedener Bodenmatrizes die Testergebnisse beeinflusst werden können.

Insgesamt ließ sich für die Untersuchung der Proben weder bezüglich der Referenzwerte noch des PAH-Gehaltes in den Methanolextrakten ein konstanter geländespezifischer Faktor zur Anpassung der Testergebnisse ermitteln. Die Testergebnisse dienten bestenfalls zur Erkennung einer belasteten Probe.

In Abbildung 27 sind die Testergebnisse im Vergleich zu den Referenzwerten bzw. zum chromatographisch bestimmten PAH-Gehalt der im Test eingesetzten Methanolextrakte dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Proben mit einem Referenzwert >10 ppm (Σ 15 PAH, ohne Acy) nicht gezeigt.

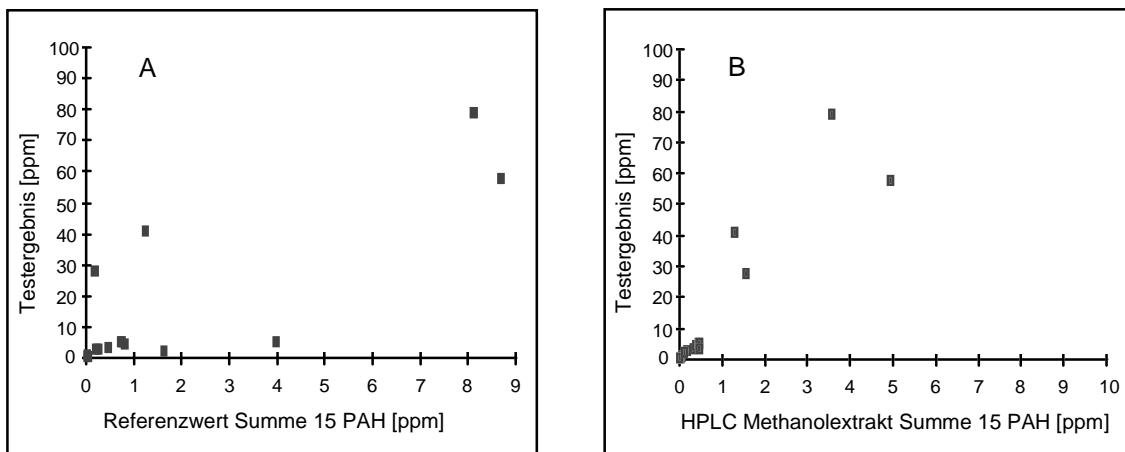


Abbildung 27: PAH RaPID Assay, Korrelation der Testergebnisse zu den Referenzwerten (A) und zum Gehalt der Methanolextrakte (Testextraktion) (B)

4.5 Übersicht der zweckspezifischen Validierung

Die Untersuchungen der zweckspezifischen Validierung bestätigten weitgehend die Ergebnisse aus dem produktspezifischen Teil.

Allein unter praktischen Gesichtspunkten waren alle Test-Kits für einen Feldeinsatz geeignet. Der Arbeit direkt im Feld ist jedoch ein Laborcontainer vorzuziehen, besonders für den Ris^c Soil Test und den PAH RaPID Assay, da hier für die Auswertung am Photometer ein Stromanschluß erforderlich ist. Die Messung im DTech PAH Test wird dagegen mit einem batteriebetriebenen Gerät vorgenommen.

Die Aufbereitung der Proben vor der Extraktion (z.B. Sieben) ist für alle Test-Kits empfehlenswert, da die Öffnungen der Extraktionsgefäße für das z.T. sehr grobe Material zu klein sind. In den Testbeschreibungen wird die Entfernung von Steinen, Wurzeln usw. durch Aussortieren vorgeschlagen.

Der **Ris^c Soil Test** lieferte in der zweckspezifischen Validierung überwiegend zuverlässige Ergebnisse. Eine Übersicht zu den einzelnen Untersuchungsreihen gibt Tabelle 65.

Tabelle 65: Ris^c Soil Test, Übersicht der zweckspezifischen Validierung

	Bewertung der Testergebnisse*								
	Bereich 1 ppm			Bereich 5 ppm			Bereich 21 ppm		
	r	p	n	r	p	n	r	p	n
Laboruntersuchung Sanierungsgelände München									
Proben 1-10	10			8 ^a	1 ^a	1 ^a	7 ^b	2 ^b	1 ^b
Proben 11-16	6	–	–	6	–	–	5	–	1
Felduntersuchung Sanierungsgelände München									
HW I	10	–	–	10	–	–	10	–	–
HW II ^c	5	–	–	5	–	–	5	–	–
Wiederholungsmessung im Labor									
HW I	5	–	–	5	–	–	5	–	–
HW II	5	–	–	5	–	–	5	–	–
Sanierungsgelände Stadtallendorf									
Proben 1-20	16	2	2	18	2	–	20	–	–

*bzgl. Referenzanalyse; richtige Ergebnisse (r), Überbefunde (p) und Unterbefunde (n)

a) Bereich 10 ppm

b) Bereich 28 ppm

c) Ergebnisse der Proben 1-5 waren ungültig

Für die Bereiche 1, 5 und 21 ppm wurden maximal 4% Überbefunde bzw. Unterbefunde erhalten.

In den Bereichen 10 ppm und 28 ppm wurden häufiger falsche Ergebnisse erhalten, wobei hier nur jeweils 10 Proben untersucht wurden. In beiden Bereichen lag der Anteil an Unterbefunden bei 10%. Die Bewertung für den Bereich 28 ppm soll jedoch nur am Rande betrachtet werden, da bei der Untersuchung bestimmte Voraussetzungen (vgl. Fußnote 2, S. 119) nicht erfüllt waren.

Proben, die im Test falsch bewertet wurden, zeigten im Methanolextrakt häufig PAH-Konzentrationen, die sich erheblich vom Referenzwert unterschieden, so daß unter Umständen Probeninhomogenitäten einen Teil der Falschanalysen verursachten.

Tabelle 66: Ris^c Soil Test, Bilanz der zweckspezifischen Validierung

	Entscheidungsbereich				
	1 ppm	5 ppm	10 ppm	21 ppm	28 ppm
Proben	61	51	10	51	10
Überbefunde	2 (3%)	2 (4%)	1 (10%)	–	2 (20%)
Unterbefunde	2 (3%)	–	1 (10%)	1 (2%)	1 (10%)

Unter Feldbedingungen war der Einsatz des Tests grundsätzlich unproblematisch. In einem Fall wurde jedoch das Qualitätslimit des Herstellers überschritten, so daß die Ergebnisse ungültig waren. Zwischen den Untersuchungsergebnissen unter Feld- bzw. Laborbedingungen wurden keine Unterschiede festgestellt. Anhand der Untersuchung von Realproben wurde die Eignung des Tests als Screeningmethode bestätigt.

Der **PAH RaPID Assay** lieferte in der zweckspezifischen Untersuchung praktisch nur Überbefunde.

Die Responsefaktoren waren zwischen den Proben sehr unterschiedlich, was sich in den sehr hohen Variationskoeffizienten äußerte (Tabelle 67).

Die Korrelation der Testergebnisse zu den Referenzwerten war überwiegend schwach oder nicht vorhanden. Gegenüber dem chromatographisch bestimmten PAH-Gehalt der Methanolextrakte wurden bessere Korrelationen erhalten. Da hier die Meßergebnisse der immunochemischen und der chromatographischen Analyse anhand identischer Proben gegenübergestellt wurden, waren die Effekte durch eine inhomogene Probenzusammensetzung und durch die unterschiedliche Probenvorbereitung von immunochemischer- und Referenzanalytik ausgeschlossen.

Dennoch wurden auch in der auf den Gehalt der Methanolextrakte bezogenen Responsefaktoren Variationskoeffizienten von bis zu 50% festgestellt.

Tabelle 67: PAH RaPID Assay, Übersicht der zweckspezifischen Validierung

Meßreihe	Responsefaktor bzgl. Referenzwert ^a			Responsefaktor bzgl. Methanolextrak ^{tb}		
	Mittelwert	s	Vk [%]	Mittelwert	s	Vk [%]
Laboruntersuchung Sanierungsgelände München						
Proben 1-9 (Verd. I)	5.7	2.87	50	11.4	3.16	28
Proben 3-7, 10-16 (Verd. II)	6.8	5.67	83	14.5	4.91	34
Felduntersuchung Sanierungsgelände München						
HW I (Verd. I)	10.0	4.47	45	10.8	0.98	9
HW I (Verd. II)	9.3	3.97	43	9.7	1.63	17
HW II	8.0	3.79	47	17.0	5.45	32
Wiederholungsmessung im Labor						
HW I (Verd. I)	11.6	6.83	59	14.0	2.91	21
HW I (Verd. II)	11.3	6.65	59	13.8	2.52	18
HW II	6.3	2.28	36	17.0	6.46	38
Sanierungsgelände Stadtallendorf						
Proben 1-20	10.1	8.85	87	18.0	8.96	50

a) Referenzanalyse ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy)

b) HPLC-Analyse ($\Sigma 15$ PAH, ohne Acy) der Methanolextrakte (Testextraktion)

Allein unter praktischen Gesichtspunkten war die Durchführung des PAH RaPID Assay unter Feldbedingungen unkompliziert. Die Zuverlässigkeit der Testergebnisse jedoch war nur bedingt gegeben. Wie in der produktspezifischen Untersuchung wurde eine starke Neigung zu Überbefunden festgestellt, wobei die Responsefaktoren starken Schwankungen unterlagen. Ein konstanter geländespezifischer Faktor war somit nicht zu ermitteln.

Prinzipiell bietet der Test die Möglichkeit kontaminierte Proben zu erkennen. Eine Information über das reale Ausmaß der Kontamination wird durch die Testergebnisse aber nur eingeschränkt vermittelt.

Im **DTech PAH Test** wurden nur die Proben vom Sanierungsgelände München untersucht. Für die Proben aus Stadtallendorf stand der Test infolge des Produktionsstopps nicht mehr zur Verfügung.

Wie in der produktspezifischen Validierung wurden auch bei der Untersuchung von Realproben mit dem DTech PAH Test überwiegend falsche Ergebnisse erhalten (Tabelle 68).

Tabelle 68: DTech PAH Test, Übersicht der zweckspezifischen Validierung

Meßreihe	Bewertung der Testergebnisse*		
	richtig	Überbefund	Unterbefund
Laboruntersuchung Sanierungsgelände München			
Proben 1-16	1	1	14
Felduntersuchung Sanierungsgelände München			
HW I (Proben 1-10) ^a	3	1	5
HW II (Proben 1-10) ^b	3	–	5
Wiederholungsmessung im Labor			
HW I (Proben 1-5)	2	3	–
HW II (Proben 1-5)	3	–	2
Summe (n = 43)	12	5	26
Anteil Falschanalysen [%]		12%	60%

* bzgl. Referenzanalyse

a) Probe 5 nicht gewertet

b) Proben 1 und 2 nicht gewertet

Im Gegensatz zu den produktspezifischen Untersuchungen war hier die Tendenz zu Unterbefunden sehr deutlich. Als Ursachen sind einerseits die Kreuzreaktivitäten denkbar, andererseits waren z.T. sehr geringe Extraktionsausbeuten zu verzeichnen.

Ein Vergleich der Testergebnisse mit dem chromatographisch bestimmten Gehalt der Isopropanolextrakte führte ebenfalls häufig zu falschen Ergebnisse. Demnach kann die inhomogene Analytverteilung, die z.T. in den Proben vorlag, als Ursache für die Falschanalysen weitgehend ausgeschlossen werden.

In der zweckspezifischen Untersuchung wurde zur Einordnung der Proben neben dem Reflektometer (DTechtor) auch die im Test mitgelieferte Farbkarte verwendet. Die visuelle Auswertung mit Hilfe der Farbkarte war sehr subjektiv und lieferte im allgemeinen unzureichende Informationen. Die Auswertung mit dem DTechtor war insgesamt der visuellen Auswertung vorzuziehen.

Bei der Untersuchung hochkontaminierter Proben (z.B. Proben HW II) traten formatbedingte Mängel auf. Die Testmembran wurde durch die Gelbfärbung der Extrakte verfärbt. Da letztlich die Färbung der Membran bzw. die Reflexion detektiert wird, ist eine Verfälschung der Ergebnisse möglich. In dieser Untersuchung lag jedoch

die Konzentration der Proben mit >1000 ppm weit außerhalb des Testbereichs, so daß kein Einfluß festgestellt wurde.

Desweiteren wurden bei der Wiederholungsmessung im Labor Unterschiede zur Untersuchung unter Feldbedingungen beobachtet. Für die Proben von HW I lieferte der Test unter Laborbedingungen Überbefunde, während in der Feldmessung hauptsächlich Unterbefunde erhalten wurden. Da die Umgebungstemperatur während der Feldmessung gegenüber der Temperatur im Labor um 5°C erhöht war, ist ein Temperatureinfluß, wie für den DTech TNT Test festgestellt wurde (Eikenberg, 1999), denkbar.

Die Eignung des Tests für Felduntersuchungen ist unter dem praktischen Aspekt gegeben, zumal zusätzliche Materialien oder ein Stromanschluß nicht erforderlich sind. Die Testergebnisse waren jedoch unzuverlässig, so daß der DTech PAH Test in der zweckspezifischen Untersuchung als ungeeignet einzustufen ist.

4.6 Beurteilung und Gegenüberstellung der Test-Kits

4.6.1 Ris^c Soil Test

Der Ris^c Soil Test zeigte sowohl in der produktspezifischen als auch in der zweckspezifischen Validerung überwiegend richtige Ergebnisse.

Die Meßwerte (Absorption bei 450 nm) unterlagen sowohl unter Wiederhol- als auch unter Vergleichsbedingungen nur geringen Schwankungen. Für die Methodenpräzision wurden bezüglich der Meßwerte für PAH-Standardlösungen verschiedener Konzentration Variationskoeffizienten von 6 bis 14% ermittelt. Die Meßpräzision wurde anhand der Mehrfachmessung einer Probe unter Wiederholbedingungen bestimmt und zeigte einen Variationskoeffizienten von 3%.

Matrixeffekte wurden bei der Untersuchung der nativen und der dotierten Standardböden nicht beobachtet. Ebenso wurde bei der Messung von Blindproben der Huminsäurestandardsubstanz (IHSS) und der Huminsäureisolate der Standardböden kein Effekt beobachtet. Jedoch war der Test gegenüber Matrixeffekten nicht völlig unempfindlich, wie die Untersuchungen von PAH-Standardlösungen in Gegenwart verschiedener Konzentrationen des Huminsäurestandards (IHSS) zeigten. Bei diesen Messungen wurden etwas höhere Ergebnisse erhalten als bei der Analyse der reinen Standardlösung.

Die Untersuchungen zur Stabilität zeigten eine eingeschränkte Toleranz des Tests gegenüber Temperaturen ober- und unterhalb der Raumtemperatur. Bei einer

Temperatur von $T = 35^{\circ}\text{C}$ lieferte der Test gegenüber der Messung bei Raumtemperatur ($T = 22^{\circ}\text{C}$) höhere Ergebnisse. Unterhalb der Raumtemperatur bei $T = 5^{\circ}\text{C}$ wurden im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur ebenfalls z.T. abweichende Ergebnisse erhalten.

In der zweckspezifischen Validierungsphase wurden 56 Realproben von zwei unterschiedlichen Standorten untersucht. Im Feldversuch war der Ris^e Soil Test im allgemeinen problemlos durchzuführen. In einer Versuchsreihe wurde jedoch das Qualitätslimit des Tests nicht eingehalten, so daß die Messung ungültig war. Im Vergleich der Untersuchungen unter Feld- und Laborbedingungen wurden keine Unterschiede in den Testergebnissen festgestellt. Die Zuordnung der Proben in der zweckspezifischen Untersuchung im Test war bezüglich der Referenzwerte überwiegend richtig.

In der produktspezifischen Phase wurden im Entscheidungsbereich 1 ppm keine Über- und Unterbefunde, in der zweckspezifischen Phase maximal 3% Überbefunde bzw. Unterbefunde erhalten. Im Bereich 5 ppm waren keine Unterbefunde und 4% Überbefunde zu verzeichnen. Die falschen Zuordnungen im Bereich 21 ppm beschränkten sich auf 2% Unterbefunde und keine Überbefunde.

Im Bereich 10 ppm wurden häufiger Falschanalysen (bis zu 16% Überbefunde bzw. 22% Unterbefunde) erhalten. Hier zeigte sich, daß der Test bei Konzentrationen, die mit einer Bereichsgrenze übereinstimmen (z.B. wenn die Standardlösung der Konzentration 10 ppm $\Sigma 16$ PAH am Entscheidungsbereich 10 ppm untersucht wurde), selten eine genaue Zuordnung erreichte. Da der Ris^e Soil Test insgesamt nur eine qualitative Einteilung der Proben in Bereiche vornimmt, sind Unschärfen an den Bereichsgrenzen nicht auszuschließen.

Die Untersuchungen für den Bereich 28 ppm zeigten ebenfalls höhere Anteile an Falschanalysen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß durch die Wahl dieses Bereichs bestimmte Voraussetzungen nicht erfüllt waren (vgl. Fußnote 2 S. 119), und so möglicherweise Falschanalysen verursacht wurden.

Unter Berücksichtigung der Kreuzreaktivitäten kann der Test für die in den untersuchten Realproben vorliegende PAH-Verteilung zwischen 44 und 74% der Summenkonzentration erfassen, so daß tendenziell Unterbefunde auftreten sollten, was jedoch in den Untersuchungen nicht bestätigt wurde.

Die Extraktionseffizienz im Test war für die dotierten Standardböden mit 77 bis 116% vergleichbar mit der Referenzmethode. In der Methanolextraktion wurden z.T. höhere Ausbeuten für 2- und 3-Ring-Verbindungen (besonders Naphthalin) erhalten, während in der Referenzmethode durch den Konzentrationsschritt, auch bei Einsatz eines

Keepers, teilweise Verluste für diese Verbindungen auftraten. Für die nativen Böden wurden tendenziell geringere Ausbeuten (28 bis 92%) festgestellt. Eine Ausnahme bildete der Boden Scheyern II (110%), wobei die höhere Extraktionseffizienz hier überwiegend durch erhöhte Anteile der niedermolekularen PAH erreicht wurde.

Für die Realproben variierte die Ausbeute der Methanolextraktion im Test stark (8 bis >100%), was überwiegend auf die inhomogene Probenstruktur zurückgeführt wurde.

Der Ris^c Soil Test erwies sich unter dem Aspekt der praktischen Durchführung auch im Feldversuch als anwenderfreundlich und unkompliziert.

Die Testergebnisse waren im allgemeinen zuverlässig und richtig. Liegen Konzentrationen direkt auf einer Bereichsgrenze vor, erfolgt jedoch eine ungenaue Zuordnung, da der Test nur für eine sehr grobe Einteilung der Proben geeignet ist. Probleme dieser Art können jedoch durch eine sorgfältige Auswahl der Entscheidungsbereiche bzw. durch zusätzliche Untersuchungen in angrenzenden Bereichen umgangen werden.

Insgesamt wurde anhand der vorliegenden Untersuchung eine gute Eignung des Ris^c Soil Test für Screeninguntersuchungen unter Feldbedingungen nachgewiesen.

4.6.2 PAH RaPID Assay

Der PAH RaPID Assay ließ in allen Untersuchungen der produktspezifischen und der zweckspezifischen Validierung eine ausgeprägte Tendenz zu Überbefunden erkennen. Die Methodenpräzision zeigte bei der Untersuchung von Standardlösungen Variationskoeffizienten von 1 bis 19%. In den übrigen Meßreihen wurden unter Normalbedingungen Variationskoeffizienten von maximal 30% erhalten. Ausnahmen wurde in den Messungen zum Temperatureinfluß und in einem Fall durch eine inhomogene Probe erhalten. Der Variationskoeffizient der Meßpräzision (Messung einer Probe unter Wiederholbedingungen) lag bei 6%. Zwischen verschiedenen Chargen wurden Variationskoeffizienten von maximal 14% ermittelt.

In der produktspezifischen Untersuchung waren die Responsefaktoren innerhalb der Meßreihen relativ konstant. Gegenüber Änderungen in Konzentration, Matrix und Temperatur zeigte der Test jedoch ein wenig robustes Verhalten.

Die Untersuchung der nativen und dotierten Standardböden zeigte den Einfluß verschiedener Matrices auf die Messung im Test. Zusätzlich wurden Matrixeffekte bei der Untersuchung von Standardlösungen in Anwesenheit verschiedener Huminsäurekonzentrationen (IHSS) und für Huminsäureblindproben festgestellt. Die Responsefaktoren der Meßreihen zeigten eine signifikante Abhängigkeit vom

Huminsäuregehalt (IHSS). Die Huminsäureisolate der Standardböden zeigten hingegen praktisch keine Auswirkungen auf die Messung im Test.

Der Test erwies sich ebenfalls gegenüber Temperaturänderungen wenig robust. Die Messung bei $T = 5^{\circ}\text{C}$ zeigte im Vergleich zu den übrigen Messungen eine stark abweichende Präzision (Vk 54%).

Die Anwendung des Tests für Realproben in der zweckspezifischen Phase bestätigte die starke Tendenz zu Überbefunden. Die Responsefaktoren bezüglich der durch Referenzanalyse ermittelten Werte zeigten starke Schwankungen (Vk 36 bis 87%). Die Responsefaktoren bezogen auf den chromatographisch bestimmten PAH-Gehalt der Testextrakte unterlagen im allgemeinen geringeren Schwankungen (Vk 9 bis 50%). Hier wurden die Ergebnisse der immunochemischen und der chromatographischen Analyse an identischen Proben verglichen, so daß Einflüsse durch eine inhomogene Probenzusammensetzung ausgeschlossen waren. Ein konstanter geländespezifischer Faktor, der die Abweichung der Testergebnisse vom Bezugswert (Referenzanalyse) beschreibt, war für die untersuchten Standorte aufgrund der hohen Schwankungen der Responsefaktoren nicht zu ermitteln.

Die Extraktionseffizienz der Methanolextraktion war für die dotierten Standardböden mit 88 bis 108% vergleichbar mit der Referenzmethode. Mit den nativen Standardböden wurden mit Ausnahme des Bodens Scheyern z.T. geringere Ausbeuten (31 bis 94%) erhalten. Für Scheyern I bzw. II lagen die Extraktionsausbeuten bei 109% bzw. 143%.

Häufig wurde in den Methanolextrakten eine höhere Konzentration an Naphthalin als in der Referenzanalyse ermittelt. Da der z.T. mit Verlusten für 2- und 3-Ring-Verbindungen verbundene Konzentrationsschritt der Referenzmethode im Test nicht notwendig war, wurden so höhere Ausbeuten erzielt.

Für die Realproben wurden insgesamt sehr unterschiedliche Extraktionseffizienzen (8 bis >100%) erhalten, wobei als Ursache die inhomogene Probenstruktur angenommen wird.

Der PAH RaPID Assay zeigte in allen Untersuchungen eine ausgeprägte Neigung zu Überbefunden. Ein Grund dafür ist, daß mit Phenanthren (KR 100%) eine Verbindung als Teststandard eingesetzt wird, die nicht die höchste Affinität zum Antikörper besitzt. Fünf weitere Verbindungen, darunter Fluoranthren und Pyren, zeigen wesentlich höhere Kreuzreaktivitäten (z.B. Fluoranthren KR 351%). Für die in Realproben vorliegende PAH-Verteilung wurden in der theoretischen Abschätzung anhand der Kreuzreaktivitäten Testergebnisse erwartet, die den Referenzwert um 60 bis 80% den überschreiten. Nur bei einer in Realproben eher unwahrscheinlichen Gleichverteilung

der PAH (jede Verbindung in gleicher Konzentration) sollten die Testergebnisse, bedingt durch die Kreuzreaktivitäten, etwa 90% des Bezugswertes betragen. Die in der Praxis erhaltenen Responsefaktoren lagen im allgemeinen weit über den theoretischen Werten, so daß noch andere Einflüsse zur Überbestimmung im Test beitragen. Neben Matrixeffekten, die in der produktspezifischen Phase nachgewiesen wurden, kann auch eine Verschiebung der Kreuzreaktivitäten eine Rolle spielen. In der Mischung oder bei verschiedenen Konzentrationen ändern sich z.T. die Kreuzreaktivitäten (Pratt *et al.*, 1979); die in der Testbeschreibung angegebenen Kreuzreaktivitäten sind somit nur Näherungswerte.

Im Fazit liegt nahe, daß der Test vom Hersteller auf Überbefunde ausgerichtet wurde. In Screeninguntersuchungen sind insbesondere Unterbefunde unerwünscht, da unter Umständen Kontaminationsherde übersehen werden können. Mit einer Optimierung des Tests hinsichtlich Überbefunden wird erreicht, daß der Test Kontaminationen in jedem Fall detektiert und keine Unterbefunde anzeigt. In der praktischen Anwendung ist dieses Vorgehen nicht unbedingt sinnvoll, da Proben, die in der Screeninguntersuchung eine Kontamination aufweisen, im allgemeinen mit einer Referenzmethode überprüft werden (Lesnik, 1994). Bei einer ausgeprägten Tendenz zu Überbefunden, erhöht sich die Zahl Referenzuntersuchungen unnötig und schränkt die Effektivität der Screeninguntersuchung ein.

Allein in bezug auf die Anwenderfreundlichkeit und die praktische Durchführung auch unter Feldbedingungen wird der PAH RaPID Assay insgesamt als gut beurteilt. Die Testergebnisse sind jedoch nur wenig zuverlässig, obgleich der Test innerhalb der Meßreihen eine rechte hohe Präzision zeigt. Wie in der Literatur (Waters *et al.*, 1997) beschrieben, unterscheiden sich die Responsefaktoren, wenn verschiedene Probenarten untersucht werden. Die Messung im Test ist wenig robust gegenüber Matrix- und Temperatureinflüssen, hinzukommt die ausgeprägte Neigung zu Überbefunden. Insgesamt eignet sich der Test zur Identifizierung kontaminierter Proben, das reale Ausmaß der Kontamination kann aufgrund der zahlreichen Einflußfaktoren kaum ermittelt werden. Auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse ist ein Einsatz des PAH RaPID Assay für Screeninguntersuchungen von Bodenproben deshalb nur bedingt zweckmäßig.

4.6.3 DTech PAH Test

Die Untersuchungen mit dem DTech PAH Test führten in beiden Phasen der Validierung zu überwiegend falschen Ergebnissen.

Die Methodenpräzision des DTech PAH Test wurde für die Messung der PAH-Standardlösung qualitativ beurteilt, da aufgrund der Testauswertung (Einteilung in Bereiche) eine Beschreibung mit Hilfe von Variationskoeffizienten nicht möglich war. Die Zuordnung der Proben in die Bereiche war innerhalb der Meßreihe bei der Untersuchung der Standardlösung im allgemeinen einheitlich, die Meßwerte (Reflexion) zeigten jedoch z.T. größere Schwankungen. Die Analyse von Standardlösungen wurde zusätzlich von einem zweiten Anwender vorgenommen, wobei personengebundene Unterschiede nicht beobachtet wurden.

In der produktspezifischen Phase wurden bei der Untersuchung von Standardlösungen überwiegend Unterbefunde erhalten. Die Untersuchung der nativen Standardböden lieferte hingegen überwiegend Überbefunde, wobei innerhalb der Meßreihen z.T. starke Schwankungen in den Ergebnissen auftraten. Ein Einfluß der Matrix auf die Testergebnisse wurde in der Untersuchung der verschiedenen Standardböden nicht nachgewiesen. Für die dotierten Standardböden wurden sowohl Über- als auch Unterbefunde erhalten.

Der Einfluß der Kreuzreaktivitäten wurde im Test durch den Einsatz eines Standardgemischs (Phenanthren, Fluoranthren und Pyren) teilweise ausgeglichen. Dies zeigte die Untersuchung der Böden mit Fluoranthren- bzw. Phenanthrendotierung. Für beide Dotierungen wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten, obwohl die Kreuzreaktivitäten der beiden Verbindungen sehr unterschiedlich sind (Fluoranthren KR 100%, Phenanthren KR 2.5%).

Die Untersuchungen zum Einfluß von Huminstoffen und der Robustheit gegenüber Temperaturschwankungen konnten aufgrund der Einstellung der Produktion des Tests nicht durchgeführt werden.

Als Folge der Produktionseinstellung des Tests beschränkte sich die Untersuchung von Realproben in der zweckspezifischen Validierung auf den Standort München.

In der zweckspezifischen Phase wurden mehrheitlich Falschanalysen (72%) mit einer deutlichen Tendenz zu Unterbefunden (60%) erhalten. Die Abschätzung der Kreuzreaktivitäten zeigte, daß der Test bei der in den Realproben vorliegenden PAH-Verteilung, theoretisch nur 43 bis 46% erfaßt, so das Unterbefunde wahrscheinlich waren.

Bei der Untersuchung von hochkontaminierten Proben (>1000 ppm $\Sigma 15$ PAH, ohne Acy), zeigten sich formatbedingte Mängel. Durch Gelbfärbung der Extrakte wurde die Testmembran, auf deren Oberfläche die Reaktion stattfindet, verfärbt. Da die Färbung der Membran bzw. die Reflexion im Test die Meßgröße darstellt, können Verfälschungen in den Testergebnissen auftreten. Im vorliegenden Fall wurde jedoch aufgrund der hohen Konzentration der Proben, die weit außerhalb des Testbereichs lag, keine Auswirkung beobachtet.

Mit der Isopropanolextraktion wurden für die nativen und dotierten Standardböden bis auf wenige Ausnahmen ($>100\%$) im allgemeinen gegenüber der Referenzmethode geringere Ausbeuten (20 bis 64%) erhalten. Für zwei der nativen Böden (Kaldenkirchen, Scheyern I) wurden in den Isopropanolextrakten hohe Naphthalinkonzentrationen bestimmt, während in der Referenzanalyse, bedingt durch den Konzentrationsschritt, diese Verbindung nicht nachgewiesen wurden.

Die Extraktionsausbeuten für Realproben lagen zwischen 6 und 89%, in Ausnahmefällen wurden Ausbeuten $>100\%$ erhalten.

Im Hinblick auf die Anwenderfreundlichkeit und Durchführung ist der Test positiv zu bewerten. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß alle benötigten Materialien in der Packung beinhaltet sind. Die zusätzliche Anschaffung des DTektors (Reflektometer) ist jedoch empfehlenswert, da die visuelle Auswertung mit Hilfe der mitgelieferten Farbkarte eher subjektiv ist.

Die Testergebnisse unterliegen teilweise starken Schwankungen und waren häufiger falsch als richtig. Generell ist eine Tendenz zu Unterbefunden zu verzeichnen, die vermutlich durch die Kreuzreaktivitäten bedingt wird, die theoretisch nur die Erfassung von ca. 50% der Summenkonzentration zulassen.

Ungeachtet der erwähnten praktischen Vorteile, wird auf Grundlage der Untersuchungen eine Eignung des DTech PAH Test für den Einsatz als Screeningmethode nicht nachgewiesen.

4.6.4 Gegenüberstellung der Test-Kits

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, wurde eine Eignung als Screeningmethode nur für den Ris^c Soil Test nachgewiesen, während der PAH RaPID Assay nur bedingt und der DTech PAH Test nicht geeignet waren.

Der Ris^c Soil Test ist als einziger der untersuchten Test-Kits speziell für die Matrix Boden ausgelegt. Die Optimierung des Tests durch den Hersteller wurde anhand von Bodenextrakten durchgeführt. Dabei wurden Einflüsse durch die Matrix ermittelt, die

bei der Festlegung der Konzentration des Teststandards einkalkuliert wurden (McDonald *et al.*, 1994).

Die beiden übrigen Test-Kits waren ursprünglich für die Untersuchung von Wasserproben konzipiert und wurden nachträglich für Bodenuntersuchungen adaptiert. In welchem Umfang für diese Tests eine Optimierung für die Anwendung für Bodenuntersuchungen vorgenommen wurde, wird von Herstellerseite nicht angegeben. In beiden Fällen unterscheiden sich die Test-Kits für Boden- bzw. Wasseruntersuchungen nur dadurch, daß bei Ersteren ein Extraktionskit mitgeliefert wird, so daß eine Optimierung speziell für die Matrix Boden wie für den Ris^c Soil Test unwahrscheinlich ist.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der Test-Kits ist die Testauswertung. Der Ris^c Soil Test und der DTech PAH Test nehmen eine qualitative Auswertung vor; die Proben werden Konzentrationsbereichen zugeordnet. Der PAH RaPID Assay führt eine halbquantitative Auswertung durch. Als Testergebnis werden Konzentrationsangaben erhalten, die „Phenanthren-Analogen“ entsprechen. Das Testergebnis wird auf Phenanthren bezogen, da diese Verbindung im Test als Standard eingesetzt wird.

Für eine Screeninguntersuchung ist eine grobe Zuordnung der Proben zu bestimmten Konzentrationsbereichen im allgemeinen ausreichend, die detaillierte Analyse wird ohnehin im Labor mit der Referenzmethode durchgeführt. Im Ris^c Soil Test wurden mit der qualitativen Zuordnung im allgemeinen zuverlässige Ergebnisse erhalten. Der DTech PAH Test lieferte mehrheitlich falsche Ergebnisse. Eine Erweiterung der Bereichsgrenzen (z.B. statt der Bereiche 1-5 ppm und 5-10 ppm ein Bereich von 1-10 ppm), könnte jedoch die Zuverlässigkeit der Ergebnisse erhöhen und wäre für Screeninguntersuchungen ausreichend. Die halbquantitative Bewertung mit dem PAH RaPID Assay war wenig zweckmäßig. Zudem wird durch die Angabe der Testergebnisse in Form von quantitativen Werten eine Genauigkeit suggeriert, die zumindest die vorliegenden Methoden, die einen Summenparameter erfassen, nicht leisten können und die für das Screening eines Geländes nicht unbedingt erforderlich ist.

Hinsichtlich der Anwenderfreundlichkeit und der Durchführung sind alle Test-Kits gleichermaßen geeignet. Für den Ris^c Soil Test und den PAH RaPID Assay ist zusätzlich die Anschaffung einer Grundausstattung (z.B. Photometer) eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung. Im DTech PAH Test liegen alle benötigten Materialien in der Packung vor. Die Anschaffung des Reflektometers (DTechtor) zur Detektion der Proben ist jedoch zu empfehlen, da die visuelle Bewertung der Färbung sehr subjektiv ist.

Der Ris[®] Soil Test eignet sich für mittlere Probenzahlen, da nur zehn Proben (in einem Entscheidungsbereich) parallel untersucht werden können. Der Zeitaufwand für die Extraktion und Analyse von zehn Proben liegt bei ca. 60 min.

Bei einem hohen Probenaufkommen wird der PAH RaPID Assay optimal eingesetzt, da bis zu 50 Proben parallel bearbeitet werden können. Der Zeitbedarf für zehn Proben einschließlich der Extraktion liegt bei ca. 90 min.

Mit dem DTech PAH Test werden am besten geringe Probenzahlen bearbeitet. Die parallele Untersuchung von mehreren Proben ist nur bedingt möglich. Dadurch liegt auch der Zeitaufwand für die Extraktion und Analyse von zehn Proben mit ca. 90 min höher als für die übrigen Test-Kits.

Bei optimaler Anwendung der Test-Kits ist für die Untersuchung einer Probe mit Kosten von ca. 50 DM zu rechnen. Für den Ris[®] Soil Test und den PAH RaPID Assay steigen die Kosten auf bis zu 70 DM bzw. 58 DM, wenn statt der maximal möglichen Parallelbestimmungen einzelne Proben untersucht werden. Zusätzlich müssen die Kosten für die Grundausstattung berücksichtigt werden.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei kommerzielle Immunoassay Test-Kits (Ris^c Soil Test, PAH RaPID Assay, DTech PAH Test) für die Bestimmung von PAH im Boden hinsichtlich ihrer Eignung für die Erfassung und Bewertung von Altlasten validiert. Die Validierung gliederte sich in die produktspezifische und die zweckspezifische Phase und wurde in bezug auf eine Referenzmethode (HPLC mit Fluoreszenzdetektion) durchgeführt. Als Validierungskriterien wurden die Genauigkeit (Richtigkeit/Präzision), Selektivität und die Robustheit herangezogen. Zudem wurden die Extraktionseffizienz und anwendungsbezogene Aspekte, wie Zeitbedarf, Kosten und Abfallaufkommen, beurteilt.

In den produktspezifischen Untersuchungen wurde die prinzipielle Eignung der Test-Kits anhand von Standardlösungen sowie mit nativen und dotierten Standardböden verschiedener Textur überprüft. Desweiteren wurde der Einfluß von Huminstoffen und von verschiedenen Temperaturen auf die Messungen untersucht.

Im zweckspezifischen Teil der Validierung stand die Analyse von Realproben im Labor und unter Feldbedingungen im Vordergrund. Die Proben stammten von einem ehemaligen Gaswerksstandort in München und vom Sanierungsgelände Stadtallendorf. Beim Standort Stadtallendorf handelt es sich um eine Rüstungsalblast, die neben der Hauptkontamination durch sprengstofftypische Verbindungen auch PAH-Kontaminationen aufweist, welche durch den Betrieb eines Gaswerks verursacht wurden.

Auf Grundlage der Untersuchungen wurde nur für einen Test-Kit (Ris^c Soil Test) die Eignung für die Erfassung und Bewertung (Screening) von Altlasten nachgewiesen. In der produktspezifischen Validierung zeigte der Test geringfügige Empfindlichkeiten gegenüber Temperaturänderungen und bei der Untersuchung des Huminstoffeinflusses wurden schwache Effekte beobachtet. In der zweckspezifischen Validierung lieferte der Test jedoch im allgemeinen zuverlässige Ergebnisse.

Für die übrigen Test-Kits ist der Einsatz als Screeningmethode nur eingeschränkt bzw. nicht zu empfehlen. Der PAH RaPID Assay zeigte in allen Untersuchungen eine ausgeprägte Tendenz zu Überbefunden. Zudem wurden signifikante Matrixeinflüsse und eine geringe Toleranz gegenüber Temperaturschwankungen beobachtet. Mit dem Test können kontaminierte Proben identifiziert werden, das Konzentrationsausmaß ist jedoch nicht zu bestimmen.

Mit dem DTech PAH Test wurden mehrheitlich falsche Ergebnisse mit einer Tendenz zu Unterbefunden erhalten. Einflüsse durch die Matrix wurden in den Untersuchungen mit verschiedenen Standardböden nicht festgestellt. Aussagen zum Verhalten gegenüber Temperaturänderungen und zum Einfluß durch Huminstoffe können nicht getroffen werden, da im Verlauf der Untersuchungen die Produktion des Tests eingestellt wurde. Grundsätzlich ließ sich eine Eignung dieses Test-Kits für die Altlastenbewertung nicht nachweisen.

Die Untersuchungen zeigten, daß Test-Kits, die ursprünglich für die Wasseranalytik konzipiert wurden (PAH RaPID Assay, DTech PAH Test), nicht ohne weiteres für Untersuchungen der Matrix Boden eingesetzt werden können. Die Qualitätssicherung auf Herstellerseite bedarf besonders in diesen Fällen dringend einer Verbesserung.

Grundsätzlich können Immunoassay Test-Kits, wie für den Ris^e Soil Test gezeigt wurde, eine wertvolle Ergänzung zur konventionellen Analytik bieten. Gerade für die Altlastenproblematik stellen sie, durch relativ kurze Analysezyklen und die unkomplizierte Anwendung unter Feldbedingungen, ein zweckmäßiges Hilfsmittel für die erste Bewertung des Standortes dar.

6 Ausblick

Die Feldanalytik bedarf dringend der weiteren Entwicklung von einfachen und zuverlässigen Methoden, nicht nur für Anwendungen im Altlastenbereich, sondern auch für den Einsatz im Umweltmonitoring oder bei akuten Schadensfällen. Insbesondere besteht ein Bedarf an stark vereinfachten Testsystemen, die auch von analytischen Laien problemlos eingesetzt werden können.

In der immunochemischen Forschung sind für die Feldanalytik vielversprechende Ansätze zu verzeichnen, wie beispielsweise Arbeiten auf dem Gebiet der Immunosensoren zeigen. Der Weg aus den Forschungslabors hin zur kommerziellen Anwendung stellt jedoch häufig eine unüberwindbare Hürde dar, da eine Anpassung an reale Bedingungen oftmals problematisch ist. In dieser Hinsicht besteht noch erheblicher Forschungsbedarf.

In der Zukunft wird zudem die wirkungsbezogene Analytik eine große Rolle spielen.

Durch die Kombination von klassischen Analysemethoden mit biologischen und biochemischen Testverfahren soll so neben der Quantifizierung der Analyten gleichzeitig die ökotoxikologische Relevanz der Kontamination untersucht werden. Hier eröffnen sich neue Wege, die eine genauere Bewertung der Umweltauswirkungen von Kontaminationen ermöglichen.

7 Literaturverzeichnis

- Abraham, G.E. (1969). Solid-phase Radioimmunoassay of Estradiol-17 β . *Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism*, **29**, 866-870.
- Aga, D.S. & Thurman, E.M. (1997). Environmental Immunoassays: Alternative Techniques for Soil and Water Analysis. In *Immunochemical Technology for Environmental Applications*, Aga, D.S. & Thurman, E.M. (eds). ACS Symposium Series 657 Chap. 1. American Chemical Society: Washington DC.
- Aihara, J. (1992). Warum sind aromatische Verbindungen stabil? *Spektrum der Wissenschaft*, **5**, 64-71.
- Alloway, B.J. & Ayres, D.C. (1996). *Schadstoffe in der Umwelt*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Angerer, J., Gündel, J., Mannschreck, C., Ewers, U. & Büttner, K. (1997a). Beurteilung der PAH-Belastung. *Umweltmedizin Forschung und Praxis*, **2 (1)**, 17-22.
- Angerer, J., Mannschreck, C. & Gündel, J. (1997b). Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Graphite-Electrode Producing Plant: Biological Monitoring of 1-Hydroxypyrene and Monohydroxylated Metabolites of Phenanthrene. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **69**, 323-331.
- Anonym. (1997). Sanierung ehemaliger Gaswerksstandorte. *TerraTech*, **1**, 26-29.
- Anonym. (1999). Bedeutung des Bodenschutzes in Europa. *TerraTech*, **2**, 16-18.
- Atkinson, R. & Arey, J.S. (1994). Atmospheric Chemistry of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Formation of Atmospheric Mutagens. *Environmental Health Perspectives*, **102**, 117-126.
- Bachmann, G., Bertges, W.D. & König, W. (1997). Ableitung bundeseinheitlicher Prüfwerte zur Gefahrenbeurteilung von kontaminierten Böden und Altlasten. *altlasten spektrum*, **2**, 74-79.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. & Perry, R. (1991). A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behavior. *Water, Air and Soil Pollution*, **60**, 279-300.
- Ballesteros, B. & Marco, M.-P. (1998). Basic Principles of the Use of Immunoaffinity Chromatography for Environmental Analysis. *Food Technology and Biotechnology*, **36**, 145-155.
- Baron, D. (1995). Entwicklung und Produktion monoklonaler Antikörper. *BIOforum*, **18**, 373-382.

- Bender, A., Volkwein, S., Battermann, G. & Konler, W. (1999). Umweltbilanz von Altlastensanierungsverfahren. *TerraTech*, **3**, 37-41.
- Bertges, W.-D., Ewers, U. & Viereck-Götte, L. (1994). Erarbeitung von Vorschlägen für länderübergreifende schutzgut- und nutzungsbezogene Bodenprüfwerte. *altlasten spektrum*, **4**, 217-230.
- Bieber, A. & Sanden, J. (1998). Brachflächenrecycling-Schwerpunkt der Umweltpolitik und Umweltforschung. *TerraTech*, **4**, 27-29.
- Bjorseth, A. (1983). Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Blumer, M. (1976). Polycyclic Aromatic Compounds in Nature. *Scientific American*, **234**, 35-45.
- BMBF. (1995). Fortschrittsbericht. *Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie*.
- Bouchard, M. & Viau, C. (1999). Urinary 1-Hydroxypyrene as a Biomarker of Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Biological Monitoring Strategies and Methodology for Determining Biological Exposure Indices for Various Work Environments. *Biomarkers*, **4**, 159-187.
- Brady, J.F. (1995). Interpretation of Immunoassay Data. In *Immunoanalysis of Agrochemicals. Emerging Technologies.*, Nelson, J.O., Karu, A.E. & Wong, R.B. (eds). ACS Symposium Series 586 Chap. 19. American Chemical Society: Washington DC.
- Branisteanu, R. & Aiking, H. (1998). Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Occupational versus Urban Environmental Air. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **71**, 533-536.
- Brecht, A. & Abuknesha, R. (1995). Multi-Analyte Immunoassays Application to Environmental Analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **14**, 361-317.
- Breitling, F. & Dübel, S. (1997). *Rekombinante Antikörper*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. (1998). Bodenschutz- und Altlastenverordnung. *TerraTech*, **98**, 22-34.
- Butler, J.E. (1996). Solid Phases in Immunoassay. In *Immunoassay*, Diamandis, E.P. & Christopoulos, T.K. (eds). Chap. 9, Academic Press, San Diego.
- Carter, K.R. (1992). Immunoassay Technology for On-Site Testing. *American Environmental Laboratory*, **2**, 39-41.
- Cerniglia, C.E. (1992). Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Biodegradation*, **3**, 351-368.

- Chen, G.S., Schramm, K.-W., Klimm, C., Xu, Y., Zhang, Y.Y. & Kettrup, A. (1997). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ya-Er Lake (Hubei, China): Sources and Distribution. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **359**, 280-284.
- Cheung, P.Y.K., Gee, S.J. & Hammock, B.D. (1988). Pesticide Immunoassay as a Biotechnology. In *The Impact of chemistry on Biotechnology: Multidisciplinary Discussions*, Phillips, M.P., Shoemaker, S.P., Middlekauff, R.D. & Ottenbrite, R.M. (eds). ACS Symposium Series 362 Chap. 19, American Chemical Society, Washington DC.
- Chuang, J.C., Miller, L.S., Davis, D.B., Peven, C.S., Johnson, J.C. & van Emon, J.M. (1998). Analysis of Soil and Dust Samples for Polychlorinated Biphenyls by Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA). *Analytica Chimica Acta*, **376**, 67-75.
- Cichna, M., Knopp, D. & Niessner, R. (1997). Immunoaffinity Chromatography of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Columns Prepared by the Sol-Gel Method. *Nature Biotechnology*, **339**, 241-250.
- Dabestani, R. & Ivanov, I.N. (1999). Invited Review: A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology*, **70**, 10-34.
- de Frutos, M. (1995). Chromatography-Immunology Coupling, a Powerful Tool for Environmental Analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **14**, 133-140.
- de Lauzon, S., Cittanova, S. & Desfosses, B. (1973). A new Approach for Quantitative Evaluation of Crossreactivity of Steroids with an Antiserum by Radioimmunoassay: Application to a Highly Specific Antiestriol. *Steroids*, **22**, 747-761.
- de Lean, A., Munson, P.J. & Rodbard, D.I. (1978). Simultaneous Analysis of Families of Sigmoidal Curves: Application to Bioassay, Radioligand Assay and Physiological Dose-Response Curves. *American Journal of Physiology*, **235**, E97-E102.
- DIN 32645. (1994). Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. *Deutsches Institut für Normung*.
- DIN 38407. (1994). Teil 18: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion (F18), Entwurf März 1994. *Deutsches Institut für Normung*.

- DIN 55350. (1987). Teil 13: Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik. Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen. *Deutsches Institut für Normung*.
- DIN 58936. (1989). Teil 2: Qualitätssicherung in der Laboratoriumsmedizin. Begriffe zur Qualität und Anwendung von Klassierungs-, Zähl- und Meßsystemen. *Deutsches Institut für Normung*.
- DIN V 38415-2. (1995). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) Teil 2: Rahmenbedingungen für selektive Immuntestverfahren (Immunoassays) zur Bestimmung von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. *Deutsches Institut für Normung*.
- Dipple, A. & Bigger, C.A.H. (1991). Mechanism of Action of Food-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Carcinogens. *Mutation Research*, **259**, 263-276.
- Dosch, M., Weller, M.G., Bückmann, A.F. & Niessner, R. (1998). Homogeneous Immunoassay for the Detection of Trinitrotoluene (TNT) Based on the Reactivation of Apoglucose Oxidase Using a Novel FAD-Trinitrotoluene Conjugate. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **361**, 174 - 178.
- Dremel, B. (1999). Merck. *mündliche Mitteilung*.
- Edwards, N.T. (1983). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in the Terrestrial Environment-A Review. *Journal of Environmental Quality*, **12**, 427-441.
- Eigen, N. (1999). Gerling stellt neues Konzept für die Versicherung von Altlasten vor. *Terra Tech*, **99**, 23-24.
- Eikenberg, O. (1999). Validierung kommerziell verfügbarer Immunoassays für 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) für den Einsatz bei der Erfassung und Bewertung von Rüstungsaltslasten. *Dissertation, TU München, eingereicht*.
- Eikmann, T. & Kloke, A. (1991). Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für Schadstoffe in Böden. In *Bodenschutz-Loseblattsammlung*, Rosenkranz, D., Einsele, G. & Harres, H.M. (eds). Erich Schmidt, Berlin.
- EPA. (1998). 1990 Emissions Inventory of Section 112(c)(6) Pollutants, Final Report. Environmental Protection Agency.
- Ertel, T. & Kern, F. (1997). Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung. *TerraTech*, **2**, 24-26.
- Ferrer, I., Pichon, V., Hennion, M.-C. & Barceló, D. (1997). Automated Sample Preparation with Extraction Columns by Means of Anti-Isoproturon Immunosorbents for the Determination of Phenylurea Herbicides in Water Followed by Liquid Chromatography Diode Array Detection and Liquid

- Chromatography Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **777**, 91-98.
- Franzius, V. (1993). Stand der Bodenreinigungsverfahren bei der Altlastensanierung. *Umwelttechnologie Aktuell*, **6**, 463-472.
- Fröschl, B., Knopp, D. & Niessner, R. (1998). Possibilities and Limitations of an Enzym-Linked Immunosorbent Assay for the Detection of 1-Nitropyrene in Air Particulate Matter. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **360**, 689 - 692.
- Funk, W., Dammann, V. & Donnevert, G. (1992). *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*. VCH, Weinheim.
- Gerlach, R.W. & van Emon, J.M. (1997). Site Evaluation of Field Portable Pentachlorophenol Immunoassays. *Chemosphere*, **35**, 2727-2749.
- Gilbert, N.L. & Viau, C. (1997). Biological Monitoring of Environmental Exposure to PAHs in the Vicinity of a Söderberg Aluminium Reduction Plant. *Occupational and Environmental Medicine*, **54**, 619-621.
- González-Martínez, M.A., Puchades, R., Maquieira, A., Ferrer, I., Marco, M.P. & Barceló, D. (1999). Reversible Immunosensor for the automatic determination of atrazine. Selection and performance of the polyclonal antisera. *Analytica Chimica Acta*, **386**, 201-210.
- Gottlieb, J., Huck, K. & Maurer, A. (1997). Field Screening-neue Methoden und Strategien bei der Umweltanalytik vor Ort. *GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium*, **1**, 48-50.
- Green, C. (1998). SDI Europe. *mündliche Mitteilung*.
- Größmann, G. (1992). Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden und Pflanzen-Vorkommen, Verhalten, Wertungen. In *Altlasten und kontaminierte Böden*, Kompa, R. & Fehlau, K.-P. (eds). TÜV Rheinland, Köln.
- Grotjan, H.E. & Keel, B.A. (1996). Data Interpretation and Quality Control. In *Immunoassay*, Diamandis, E.P. & Christopoulos, T.K. (eds). Chap. 4. Academic Press, San Diego.
- Gundel, L.A., Mahanama, K.R.R. & Daisey, J.M. (1995). Semivolatile and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Tobacco Smoke: Cleanup, Speciation, and Emission Factors. *Environmental Science and Technology*, **29**, 1607-1614.
- Hackett, P.L., Rommereim, D.N. & Sikov, M.R. (1984). Developmental Toxicity Following Oral Administration of a High-Boiling Coal-Liquid to Pregnant Rats. *Journal of Applied Toxicology*, **4**, 57-62.

- Hage, D.S. (1998). Survey of Recent Advances in Analytical Applications of Immunoaffinity Chromatography. *Journal of Chromatography B*, **715**, 3-28.
- Haitzer, M., Höss, S., Traunspurger, W. & Steinberg, C. (1998). Effects of Dissolved Organic Matter (DOM) on the Bioconcentration of Organic Chemicals in Aquatic Organism-A Review. *Chemosphere*, **37**, 1335-1362.
- Hallenbach, U., Evert, M., Strubel, V. & Baumgärtner, M. (1993). Fingerprintanalyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. *Ecoinforma*, **2**, 315-322.
- Hammock, B.D., Gee, S.J., Cheung, P.Y.K., Miyamoto, T., Goodrow, M.H., van Emon, J. & Seiber, J.N. (1987). Utility of Immunoassay in Pesticide Trace Science. In *Pesticide Science and Biotechnology*, Greenhalgh, R. & Roberts, T.R. (eds). Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK.
- Hansen, D. & Schneider, H.-J. (1998). Validierung von HPLC-Verfahren. *Laborpraxis*, **3**, Sonderdruck.
- Härmä, H., Lehtinen, P., Takalo, H. & Lövgren, T. (1999). Immunoassay on a Single Microparticle: the Effect of Particle Size and Number on a Miniaturized Time-Resolved Fluorometric Assay of Free Prostate-Specific Antigen. *Analytica Chimica Acta*, **387**, 11-19.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T. & Luhana, L. (1996). Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from Urban Location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, **30**, 825-832.
- Harvey, R.G. (1991). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Chemistry and Carcinogenicity*. Cambridge University Press, London.
- Heiss, C., Weller, M.G. & Niessner, R. (1999). Dip-and Read-Test Strips for the Determination of Trinitrotoluene (TNT) in Drinking Water. *Analytica Chimica Acta*, **396**, 309-316.
- Hellmann, H. (1998). Simultane Summenbestimmung von Mineralölen und PAK in kontaminierten Böden. *Terra Tech*, **6**, 49-52.
- Henning, K. & Reinhard, S. (1999). Abbau von PAK mit Unterstützung durch Tenside in der biologischen Bodensanierung. *TerraTech*, **99**, 52-54.
- Herrera, S., Martín-Esteban, A., Fernández, P., Stevenson, D. & Cámara, C. (1998). Evaluation of a Mixed Immunosorbent for Selective Trace Enrichment of Phenylurea Herbicides from Plant Material. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **362**, 547-551.

- Hock, B. (1993). Immunochemische Verfahren in der Umweltanalytik und ihre Perspektiven. *Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung -Zeitschrift für Umweltchemie Ökotoxikologie*, **5**, 309-319.
- Hock, B. (1997). Antibodies for Immunosensors. *Analytica Chimica Acta*, **347**, 177-186.
- Hock, B., Dankwardt, A., Kramer, K. & Marx, A. (1995). Immunochemical Techniques: Antibody Production for Pesticide Analysis. A Review. *Analytica Chimica Acta*, **311**, 393-405.
- Huber, L. (1998). Validation of Analytical Methods: Review and Strategy. *LC-GC International*, **11**, 96 - 105.
- IARC. (1987). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Jakob, R. (1994). A Brief History of Immunodiagnostic Techniques. *BioEngineering*, **5**, 16-19.
- Jones, G., Wortberg, M., Roche, D.M. & Hammock, B.D. (1997). Immunoassay of Cross-Reacting Analytes. In *Immunochemical Technology for Environmental Applications*, Aga, D.S. & Thurman, E.M. (eds). ACS Symposium Series 657 Chap. 27, American Chemical Society, Washington DC.
- Klöter, G. (1997). Merck. *mündliche Mitteilung*.
- Knoche, H., Klein, M., Kördel, W., Wahle, U., Hund, K., Müller, J. & Klein, W. (1995). Literaturstudie zur Ableitung von Bodengrenzwerten für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Umweltbundesamt, Berlin.
- Knopp, D. (1995). Application of Immunological Methods for the Determination of Environmental Pollutants in Human Biomonitoring. A Review. *Analytica Chimica Acta*, **311**, 383-392.
- Köhler, G. & Milstein, C. (1975). Continuous Cultures of Fused Cells Secreting Antibody of Predefined Specificity. *Nature*, **256**, 495-497.
- Krämer, P.M. (1998). Automated Immunochemical Analysis of Specific s-Triazine and Phenylurea Herbicides in Drinking Water Supplies. *Food Technology and Biotechnology*, **36**, 111-118.
- Kremer, H. (1998). Coring System. *schriftliche Mitteilung*.
- Kreyszig, E. (1979). *Statistische Methoden und ihre Anwendung*. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.
- Kromidas, S. (1998). Zum Umfang der Validierung in der Analytik. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, **46**, 28-32.

- Kromidas, S., Klinkner, R. & Mertens, R. (1995). Methodvalidierung im analytischen Labor. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, **43**, 669-676.
- Kuljukka, T., Vaaranrinta, R., Mutanen, P., Veidebaum, T., Sorsa, M., Kalliokoski, P. & Peltonen, K. (1997). Assessment of Occupational Exposure to PAHs in an Estonian Coke Oven Plant: Correlation of Total External Exposure to Internal Dose Measured as 1-Hydroxypyrene Concentration. *Biomarkers*, **2**, 87-94.
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. (1994). Berichte über die Luftqualität in Nordrhein-Westfalen. *LIMES-Jahresberichte 1991-1993*.
- Lang, G., Brecht, A. & Gauglitz, G. (1996). Characterisation and Optimisation of an Immunoprobe for Triazines. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **354**, 857-860.
- Lassen, P. & Carlsen, L. (1997). Solubilization of Phenanthrene by Humic Acids. *Chemosphere*, **34 (4)**, 817-825.
- Lesnik, B. (1994). Immunoassay Methods: Development and Implementation Programme at the USEPA. *Food and Agricultural Immunology*, **6**, 251-259.
- Lesnik, B. (1995). Immunoassay Methods: Recommended Format and Content for Documentation Supporting New Submittals. EPA/OSW, Methods Section.
- Li, K., Chen, R., Zhao, B., Liu, M., Karu, A.E., Roberts, V.A. & Li, Q.X. (1999). Monoclonal Antibody-Based ELISAs for Part-per-Billion Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Effects of Haptens and Formats on Sensitivity and Specificity. *Analytical Chemistry*, **71**, 302-309.
- Lopez-Avila, V. (1999). Trends in Environmental Analysis. *Journal of AOAC International*, **82**, 217-222.
- Lopez-Avila, V. & Hill, H.H. (1997). Field Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*, **69**, 289R-305R.
- Mahro, B. & Kästner, M. (1993). PAK-Altlasten-Bewertung der mikrobiellen Sanierung. *Spektrum der Wissenschaft*, **10**, 97-100.
- Manoli, E. & Samara, C. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Natural Waters: Sources, Occurrence and Analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **18**, 417-428.
- Martens, D., Maguhn, J., Spitzauer, P. & Kettrup, A. (1997). Occurrence and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Agricultural Ecosystem. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **359**, 546-554.
- Martiensen, M., Budahn, G. & Gründl, M. (1998). Kombiniertes Verfahren: Mikroorganismen im Waschprozeß. *UmweltMagazin*, **1998**, 42-44.

- Martín-Esteban, A., Fernández, P. & Cámara, C. (1997). Immunosorbents: A New Tool for Pesticide Sample Handling in Environmental Samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **357**, 927-933.
- McDonald, P.P., Almon, R.E., Mapes, J.P. & Friedman, S.B. (1994). PAH Risk Soil Test -A Rapid, On-Site Screening Test for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Soil. *Journal of AOAC International*, **77**, 466-472.
- McNally, D.L., Mihelcic, J.R. & Lueking, D.R. (1999). Biodegradation of Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Aerobic and Nitrate-Reducing Conditions. *Chemosphere*, **38**, 1313-1321.
- Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L. & Varanasi, U. (1995). Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **143**, 79-164.
- Miller, J.J. & Valdes, R. (1992). Methods for Calculating Crossreactivity in Immunoassay. *Journal of Clinical Immunoassay*, **15**, 97-107.
- Möller, U. (1996). Mikrobiologische Sanierung von mit MKW und PAK belastetem Material. *TerraTech*, **2**, 36-39.
- Mosiello, L., Cremisini, C., Segre, L., Chiavarini, S., Spanó, M., Kimmel, T., Bäumner, A.J. & Schmid, R.D. (1998). Dipstick Immunoassay Format for Atrazine and Terbutylazine Analysis in Water Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 3847-3851.
- Niederländisches Ministerium für Wohnungswesen, Raumordnung und Umwelt. (1988). Leidraad Bodemsanering, Nederlande.
- Nikolaou, K., Masclat, P. & Mouvier, G.S. (1984). Sources and Chemical Reactivity of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere-A Critical Review. *The Science of the Total Environment*, **32**, 103-132.
- Nunes, G.S., Marco, M.P., Ribeiro, M.L. & Barceló, D. (1998). Validation of an Immunoassay Method for the Determination of Traces of Carbaryl in Vegetable and Fruit Extracts by Liquid Chromatography with Photodiode Array and Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A*, **823**, 109-120.
- Otto, M. (1995). *Analytische Chemie*. VCH, Weinheim.
- Page, J.E., Pilcher, A.S., Yagi, H., Sayer, J.M., Jerina, D.M. & Dipple, A. (1999). Mutational Consequences of Replication of M13mp7L2 Constructs Containing Cis-Opened Benzo[a]pyrene 7,8-Diol 9,10-Epoxyde-Deoxyadenosine Adducts. *Chemical Research in Toxicology*, **12**, 258-263.

- Park, K.S., Sims, R.C., Dupont, R.R., Doucette, W.J. & Matthews, J.E. (1990). Fate of PAH Compounds in Two Soil Types: Influence of Volatilization Abiotic Loss and Biological Activity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **9**, 187-195.
- Parrilla, P., Kaim, P., Hogendoorn, E.A. & Baumann, R.A. (1999). An Internal Surface Reversed Phase Column for the Effective Removal of Humic Acid Interferences in the Trace Analysis of Mecoprop in Soils with Coupled-Column RPLC-UV. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **363**, 77-82.
- Paterson, I.F., Chowdhry, B.Z. & Leharne, S.A. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Extraction from a Coal Tar-Contaminated Soil using Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants. *Chemosphere*, **38**, 3095-3107.
- Pelroy, R.A. & Peterson, M.R. (1981). Mutagenic Characterization of Synthetic Fuel Materials by the Ames Salmonella Assay System. *Mutation Research*, **90**, 309-320.
- Persson, B.-A. & Vessman, J. (1998). Is Your Method Specific or Just Selective? *LC-GC International*, **11**, 160 - 164.
- Pichon, V., Aulard-Macler, E., Oubihi, H., Sassiati, P., Hennion, M.-C. & Caude, M. (1997). Supercritical-Fluid extraction Coupled with Immunoaffinity Clean-Up for the Trace Analysis of Organic Pollutants in Different Matrices. *Chromatographia*, **46**, 529-536.
- Pichon, V., Bouzige, M. & Hennion, M.-C. (1998). New Trends in Environmental Trace-Analysis of Organic Pollutants, Class-Selective Immunoextraction and Clean-Up in one Step using Immunosorbents. *Analytica Chimica Acta*, **376**, 21-35.
- Porstmann, T. & Kiessig, S.T. (1992). Enzym Immunoassay Techniques. *Journal of Immunological Methods*, **150**, 5-21.
- Pratt, J.J., Woldring, M.G. & Boonman, R. (1979). Specificity of Immunoassays II. *European Journal of Nuclear Medicine*, **4**, 159-170.
- Preuss, E. & Kläschen, G. (1994). PAK-Profile zur Ursachenermittlung bei Bodenbelastungen. *Wasser & Boden*, **1**, 30-34.
- Printz, H., Mittelstaedt, W. & Führ, F. (1995). Effect of Maize Straw Amendment on Formation and Translocation of Residues of Methabenzthiazuron in an Orthic Luvisol. *Journal of Environmental Science and Health B*, **30**, 269-288.
- Pudill, R., Müller, H.W. & Zöllner, U. (1991). Altlasten-Eine Herausforderung für den Analytiker. *Umwelttechnologie*, **1**, 19-37.
- Pullen, S., Hock, B., Haiber, G. & Schöler, H.F. (1997). Evaluierung eines immunochemischen PCB-Testkits für Bodenproben und Vergleich mit

- gaschromatographischer Analyse. *GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium*, **6**, 601-608.
- Rejeb, S.B., Fischer-Durand, N., Martel, A., Le Goffic, F., Lawrence, J.F., Yeung, J.M. & Abbott, M.A. (1998). Development and Validation of an indirect Enzyme Immunoassay for the Detection of the Herbicide Isoproturon in Water Matrices. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **69**, 13-30.
- Reupert, R. & Brausen, G. (1994). Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Sediment, Schlamm und Boden mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie. *Acta hydrochimica and hydrobiologica*, **22**, 202-215.
- Richnow, H.H., Eschenbach, A., Mahro, B., Seifert, R., Wehrung, P., Albrecht, P. & Michaelis, W. (1998). The Use of C₁₈-Labelled Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for the Analysis of their Transformation in Soil. *Chemosphere*, **36**, 2211-2244.
- Rodbard, D. (1981). Mathematics and Statistics of Ligand Assays: An Illustrated Guide. In *Ligand Assay: Analysis of International Development on Isotopic and Nonisotopic Immunoassay*, Langan, J. & Clapp, J.J. (eds) pp. 45-101. Massons Publishing, New York.
- Rubtsova, M.Y., Samsonova, J.V., Egorov, A.M. & Schmid, R.D. (1998). Simultaneous Determination of Several Pesticides with Chemiluminescent Immunoassay on a Multi-spot Membrane Strip. *Food and Agricultural Immunology*, **98**, 223-235.
- Ruchti, B. (1999). PAH im Boden Ringversuch 98/10/C , Abschlußbericht, Friedland.
- Ruppert, T., Weil, L. & Nießner, R. (1992). Influence of Water Contents on an Enzyme Immunoassay for Triazin Herbicides. *Vom Wasser*, **78**, 387-401.
- Schidlowski-Boos, S. (1999). Zur Situation der Altlasten in den Bundesländern. *TerraTech*, **99**, 28-31.
- Schleussinger, A., Ohlmeier, B., Reiss, I. & Schulz, S. (1996). Moisture Effects on the Cleanup of PAH-Contaminated Soil with Dense Carbon Dioxid. *Environmental Science and Technology*, **30**, 3199-3204.
- Schmitt, P., Garrison, A.W., Freitag, D. & Kettrup, A. (1997). Capillary Isoelectric Focusing (CIEF) for the Characterization of Humic Substances. *Water Research*, **31**, 2037-2049.
- Schneider, P., Gee, S.J., Kreissig, S.B., Harris, A.S., Krämer, P., Marco, M.P., Lucas, A.D. & Hammock, B.D. (1995). Troubleshooting During the Development and Use of Immunoassays for Environmental Monitoring. In *New Frontiers in*

- Agrochemical Immunoassay*, Kurtz, D.A., Skeritt, J.H. & Stanker, L. (eds). Chap. 8, AOAC International, Arlington, VA.
- Schömer, S. (1999). Statistischer Bericht zur Validierung kommerziell verfügbarer Immunoassays für den Einsatz bei der Erfassung und Bewertung von Altlastenverdachtsflächen. Unternehmensberatung Klinkner & Partner GmbH, Saarbrücken.
- Schrader, C. (1998). Das neue Bundes-Bodenschutzgesetz. *Wasser & Boden*, **50**, 8-13.
- Scott, P.M. & Trucksess, M.W. (1997). Application of Immunoaffinity Columns to Mycotoxin. *Journal of AOAC International*, **80**, 941-949.
- Shaw, G.R. & Conell, D.W. (1994). Prediction and Monitoring of the Carcinogenicity of Polycyclic Aromatic Compounds (PACs). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **135**, 1-62.
- Sherry, J. (1997). Environmental Immunoassays and other Bioanalytical Methods: Overview and Update. *Chemosphere*, **34 (5-7)**, 1011-1025.
- Simon, E., Knopp, D., Carrasco, P.B. & Niessner, R. (1998). Development of an Enzyme Immunoassay for Metsulfuron-methyl. *Food and Agricultural Immunology*, **10**, 105-120.
- Sims, R.C. (1983). Reevaluation of Partitioning as a Mechanism of Nonionic Chemicals Adsorptions in Soils. *Journal of Environmental Quality*, **12**, 1-11.
- Sims, R.C. & Overcash, M.R. (1988). Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNA) in Soil-Plant Systems. *Residue Review*, **88**, 1-68.
- Sobisch, T. & Niebelschütz, H. (1998). Neuartiges Bioreaktorverfahren für die Reinigung organisch kontaminierter Materialien. *TerraTech*, **98**, 58-60.
- Soeder, C.J., Papaderos, A., Kleespies, M., Kneifel, H., Haegel, F.-H. & Webb, L.I. (1996). Influence of Phytogenic Surfactants (Quillaya Saponin and Soya Lecthin) on Bio-Elimination of Phenathrene and Fluoranthene by three Bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **44**, 654-659.
- Sortk, A., Mittelstaedt, W., Radschenko, G. & Führ, F. (1994). Verbleib von [Pyridin-2-14C] diflufenican in einer Parabraunerde nach einfacher und wiederholter Vorlaufapplikation zu Wintergetreide-Ergebnisse einer zweijährigen Lysimeterstudie. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Sonderheft XIV*, 693-704.
- Stearman, G.K. & Wells, J.M. (1993). Enzyme Immunoassay Microtiter Plate Response to Atrazine und Metolachlor in Potentially Interfering Matrices. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **51**, 588-595.

- StLMU. (1997). Probenahme von Böden und Substraten zur Erfassung des Bodenzustandes und Untersuchung kontaminierter Standorte. *Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen; Umwelt & Entwicklung, Materialien 129*.
- Szeliga, J. & Dipple, A. (1998). DNA Adduct Formation by Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dihydrodiol Epoxides. *Chemical Research in Toxicology*, **11**, 1-11.
- Taylor, H.E., Oertli, E.H. & Wolfgang, J.W. (1999). Accuracy of Five On-Site immunoassay Drugs-of-Abuse Testing Devices. *Journal of Analytical Toxicology*, **23**, 119-124.
- Terytze, K., Bäumke, N., Böhmer, W. & Müller, J. (1998). Originalarbeiten: Bodenwissenschaften Einschätzung der Konzentrationsprofile polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden des Biosphärenreservates Spreewald. *Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung -Zeitschrift für Umweltchemie Ökotoxikologie*, **10**, 326-332.
- Umweltbundesamt. (1998). Bundesweite Übersicht zur Altlastenerfassung. Umweltbundesamt, Berlin.
- van Emon, J.M. & Gerlach, C.L. (1995). A Status Report on Field-Portable Immunoassays. *Environmental Science and Technology*, **29**, 312A-317A.
- van Emon, J.M. & Gerlach, C.L. (1998). Expanding the Role of Environmental Immunoassays: Technical Capabilities, Regulatory Issues, and Communication Vehicles. *Analytica Chimica Acta*, **376**, 55-59.
- van Emon, J.M. & Lopez-Avila, V. (1992). Immunochemical Methods for Environmental Analysis. *Analytical Chemistry*, **64**, 79A-88A.
- Vanderlaan, M., Watkins, B.E. & Stanker, L. (1988). Environmental Monitoring by Immunoassay. *Environmental Science and Technology*, **22**, 247-253.
- Wagrowski, D.M. & Hites, R.A. (1997). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Accumulation in Urban, Suburban, and Rural Vegetation. *Environmental Science and Technology*, **31 (1)**, 279-282.
- Wang, H., Wang, L., George, J.E., Ward, G.K., Thoma, J.J., Harrison, R.O. & Young, B.S. (1997). Rapid Determination of Dioxines in Drinking Water by Enzyme Immunoassay. In *Immunochemical Technology for Environmental Applications*, Aga, D.S. & Thurman, E.M. (eds). ACS Symposium Series 657 Chap. 22, American Chemical Society, Washington DC.
- Waters, L.C., Palausky, A., Counts, R.W. & Jenkins, R.A. (1997). Experimental Evaluation of Two Field Test Kits for the Detection of PAHs by Immunoassay. *Field Analytical Chemistry and Technology*, **1**, 227-238.

- Wegscheider, W. (1994). Validierung analytischer Verfahren. In *Akkreditierung und Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, Günzler, H. (ed). Kap. 6. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Weller, M.G. (1997). Immunoassays für die Umweltanalytik. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, **45**, 1090-1096.
- Weller, M.G., Schuetz, A.J., Winklmair, M. & Niessner, R. (1999). Highly Parallel Affinity Sensor for the Detection of Environmental Contaminants in Water. *Analytica Chimica Acta*, **393**, 29-41.
- Werner, M. (1998). Sicherung von Altlasten versus Sanierung durch Dekontamination. *TerraTech*, **3**, 33-35.
- Winklmair, M., Schuetz, A.J., Weller, M.G. & Niessner, R. (1999). Immunochemical Array for the Identification of Cross-Reacting Analytes. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **363**, 731-737.
- Wischmann, H., Steinhart, H., Hupe, K., Montresori, G. & Stegmann, R. (1997). Degradation of Selected PAHs in Soil/Compost and Identification of Intermediates. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **64**, 247-255.
- Yang, M., Koga, M., Katoh, T. & Kawamoto, T. (1999). A Study for the Prosper Application of Urinary Naphthols, New Biomarkers for Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **36**, 99-108.
- Yannakou, L., Diamandis, E.P. & Souvatzoglou, A. (1987). Effect of Incubation Time and Temperature on the Interference of Digoxin-Like Immunoreactive Substances in Digoxin Immunoassays. *Therapeutic Drug Monitoring*, **9**, 461-463.
- Zimmermeyer, G., Roge, G. & Schabronath, J. (1991). Minderung der Emissionen von PAH am Beispiel einiger stationärer Anlagen, VDI Bericht Nr. 888, Düsseldorf.
- Zühlke, J., Knopp, D. & Nießner, R. (1998). Determination of 1-Nitropyrene with Enzyme-Linked Immunosorbent Assay versus High-Performance Column Switching Technique. *Journal of Chromatography A*, **807**, 209-217.

8 Anhang

8.1 Verwendete Geräte, Chemikalien und Test-Kits

Geräte

Präzisionspipetten (1-10 µl; 10-100 µl, 20-200 µl; 100-1000 µl)	Eppendorf, Hamburg
Handdispenser Multipette Plus 4780	Eppendorf, Hamburg
Ultraschallbad Sonovex Super RK 510H	Bandelin, Berlin
MS2-Minishaker (Vortex-Gerät)	IKA, Wilmington, NC
Rotierapparat RA 20 (Überkopfschüttler)	Gerhardt, Bonn
Cryofuge 8000	Heraeus Christ, Osterode
Rotationsverdampfer VV2000	Heidolph, Kelheim
Waage A210 P	Satorius Analytic, Göttingen
Klimakammer	Heraeus Vötsch, Balingen
Membranfilter, 0.2 µm und 0.45 µm	Schleicher & Schuell, Dassel
Einwegspritzen, 5 ml	Braun, Melsungen
HPLC-Anlage HP series 1110	Hewlett Packard, Waldbronn
Fluoreszenzdetektor 1046A	Hewlett Packard, Waldbronn
ChemStation Software	Hewlett Packard, Waldbronn
Bakerbond PAH-Säule (5 µm, 3 mm x 250 mm)	Mallinckrodt Baker, Griesheim
MZ-PAH C18 (5 µm, 3 mm x 250 mm)	MZ, Mainz

Chemikalien

Acetonitril, Chromasolv	Riedel-de Häen, Seelze
Tetrahydrofuran, HPLC grade	Promochem, Wesel
N, N'-Dimethylformamid, Suprasolv	Merck, Darmstadt
Natriumsulfat, wasserfrei p.a.	Merck, Darmstadt
IHSS-Huminsäurereferenzstandard 1SO12H	International Humic Substances Society (IHSS), Minnesota, USA
16 PAH-Standard ERS-009 (jede Verbindung 100 µg/ml in Acetonitril)	Promochem, Wesel
Fluoranthren, WS034, Reinheit 99.8 %	Promochem, Wesel
Phenanthren, WS725, Reinheit 99.9%	Promochem, Wesel

Test-Kits

Ris ^c Soil Test	Coring System, Gernsheim
Extraktionskit für 12 Bodenproben	Coring System, Gernsheim
Differential-Photometer	Coring System, Gernsheim
Zubehörkoffer für Feldanalytik	Coring System, Gernsheim
RaPID Prep Soil Collection Kit	Coring System, Gernsheim
RaPID Prep Soil Extraction Kit	Coring System, Gernsheim
PAH RaPID Assay	Coring System, Gernsheim
RPA-I Analyzer	Coring System, Gernsheim
Magnetständer für 60 Teströhrchen	Coring System, Gernsheim
DTech PAH Soil Extraktion Pac	Merck, Darmstadt
DTech PAH Test Kit	Merck, Darmstadt
DTector (Reflektometer)	Merck, Darmstadt

8.2 Statistische Kenngrößen

Zur Beurteilung der Analyseergebnisse wurden, sofern quantitative Werte vorlagen, die folgenden statistischen Größen herangezogen (Kreyszig, 1979):

Mittelwert \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j$$

Gleichung 6

Standardabweichung s

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}$$

Gleichung 7

Variationskoeffizient V_k

$$V_k\% = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Gleichung 8

x_j : Meßwert

n : Anzahl der Messungen

Grubbs-Ausreißertest (Funk *et al.*, 1992):

Zur Aufdeckung einzelner Ausreißerwerte werden zunächst der Mittelwert \bar{x} und die Standardabweichung s der Analysedaten berechnet. Der Analysenwert x_j^* mit der größten Differenz zum Mittelwert wird nach folgender Bedingungsgleichung getestet:

$$PW = \frac{|x_j^* - \bar{x}|}{s}$$

Gleichung 9

Zur Entscheidung wird der Prüfwert PW mit einem Tabellenwert $rM(n, P)$ mit (P als statistische Sicherheit) verglichen:

$$PW \leq rM(n, P = 90\%)$$

zufälliger Unterschied

$$rM(n, P = 90\%) < PW \leq rM(n, P = 95\%)$$

wahrscheinlicher Unterschied

$$PW > rM(n, P = 95\%)$$

signifikanter Unterschied

Die entsprechenden Tabellenwerte sind der Literatur zu entnehmen z.B. (Funk *et al.*, 1992).

8.3 Datenanhang

Tabelle A 1: Referenzanalyse Standardböden [ppm]

	Kaldenkirchen			Scheyern I				Scheyern II		
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	0.001	0.001	0.001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.017	0.022	0.019	0.016	0.022	0.014	0.020	0.016	0.008	0.006
Ant	0.003	0.004	0.003	0.001	0.002	0.001	0.006	<0.001	<0.001	n.n.
Fla	0.037	0.043	0.039	0.023	0.035	0.019	0.040	0.030	0.019	0.016
Pyr	0.022	0.027	0.022	0.019	0.027	0.017	0.030	0.022	0.015	0.012
Baa	0.021	0.023	0.020	0.007	0.010	0.007	0.017	0.009	0.008	0.005
Cry	0.028	0.030	0.029	0.010	0.014	0.009	0.017	0.013	0.012	0.010
Bbf	0.055	0.057	0.057	0.013	0.017	0.012	0.020	0.016	0.016	0.014
Bkf	0.022	0.018	0.020	0.006	0.008	0.006	0.010	0.008	0.007	0.006
Bap	0.040	0.042	0.041	0.009	0.015	0.010	0.020	0.015	0.013	0.011
Dbf	0.005	0.006	0.007	0.002	0.002	0.001	0.004	0.003	0.003	n.n.
Bgh	0.042	0.041	0.046	0.009	0.011	0.007	0.012	0.009	0.008	0.008
Ind	0.032	0.027	0.033	0.016	0.023	0.017	0.028	0.024	0.022	0.012
Summe	0.324	0.341	0.336	0.131	0.188	0.121	0.225	0.165	0.131	0.101

Tabelle A 1: Referenzanalyse Standardböden [ppm] (Fortsetzung)

	LUFA			Merzenhausen				Bouzule			
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	0.015	0.018	0.016	0.026	0.011	0.012	0.012	0.008
Flu	0.002	0.002	0.003	0.014	0.016	0.011	0.019	0.011	0.013	0.012	0.018
Phe	0.022	0.028	0.024	0.183	0.208	0.221	0.335	0.170	0.177	0.185	0.158
Ant	0.006	0.007	0.006	0.029	0.040	0.030	0.043	0.030	0.032	0.033	0.029
Fla	0.066	0.075	0.064	0.874	1.030	1.139	1.574	0.649	0.671	0.704	0.619
Pyr	0.051	0.057	0.051	0.567	0.724	0.729	1.073	0.481	0.512	0.558	0.474
Baa	0.037	0.043	0.036	0.442	0.536	0.594	0.720	0.318	0.333	0.356	0.307
Cry	0.038	0.044	0.039	0.396	0.472	0.528	0.634	0.340	0.356	0.376	0.327
Bbf	0.061	0.068	0.064	0.574	0.646	0.719	0.899	0.485	0.527	0.587	0.495
Bkf	0.026	0.030	0.027	0.239	0.282	0.307	0.376	0.225	0.234	0.250	0.220
Bap	0.056	0.063	0.056	0.471	0.565	0.624	0.718	0.462	0.482	0.518	0.446
Dbf	0.011	0.012	0.013	0.060	0.066	0.071	0.079	0.083	0.084	0.095	0.083
Bgh	0.045	0.045	0.046	0.344	0.396	0.410	0.579	0.336	0.324	0.357	0.296
Ind	0.090	0.099	0.093	0.410	0.355	0.671	0.829	0.584	0.593	0.662	0.614
Summe	0.511	0.574	0.521	4.619	5.355	6.070	7.905	4.187	4.351	4.705	4.093

Tabelle A 2: Ris^c Soil Test, PAH-Standardlösung (Absorption bei 450 nm)

	Konzentration der PAH-Standardlösung $\Sigma 16$ PAH			
	5 ppm	10 ppm	10 ppm Wiederholbestimmung Probe 2	16 ppm
Teststandard	0.556 0.472	0.705 0.626	0.705 0.626	0.556 0.472
Probe				
1	1.035	0.946	1.044	0.770
2	0.963	1.044	1.044	0.795
3	0.890	0.902	0.986	0.782
4	1.011	1.083	1.033	0.741
5	0.999	0.987	1.000	0.581
6	1.038	1.072	0.984	0.581

Tabelle A 3: PAH RaPID Assay, PAH-Standardlösung, Testergebnisse [ppm]

Probe	Konzentration der Standardlösung $\Sigma 16$ PAH			
	0.2 ppm	2.5 ppm	2.5 ppm Wiederholbestimmung Probe 5	5 ppm
1	0.6	5.0	5.3*	9.2*
2	0.7	4.9	5.1*	9.0*
3	0.5	4.8	5.0	9.2*
4	0.7	3.2	5.1*	9.2*
5	0.6	5.5*	5.5*	9.4*
6	0.6		4.5	9.2*

* Werte liegen außerhalb des linearen Testbereiches

Tabelle A 4: Ris^c Soil Test Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte

Probe	Kaldenkirchen [ppm]		Scheyern I [ppm]							
	2	6	1	2	3	4	5	6	7	8
Nap	0.055	0.054	0.017	0.035	0.022	0.019	0.037	0.033	0.026	0.028
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	0.005	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.017	0.017	0.018	0.017	0.016	0.017	0.020	0.020	0.016	0.016
Ant	0.003	0.003	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	0.032	0.029	0.020	0.017	0.025	0.016	0.022	0.026	0.022	0.019
Pyr	0.022	0.021	0.019	0.017	0.018	0.017	0.021	0.022	0.019	0.018
Baa	0.020	0.019	0.008	0.007	0.007	0.007	0.006	0.008	0.008	0.007
Cry	0.020	0.019	0.005	0.005	0.006	0.005	0.008	0.007	0.006	0.007
Bbf	0.034	0.034	0.013	0.012	0.012	0.012	0.017	0.015	0.015	0.015
Bkf	0.014	0.013	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004
Bap	0.027	0.027	0.006	0.006	0.007	0.006	0.008	0.006	0.008	0.007
Dbal	0.004	0.004	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.017	0.020	0.005	0.005	0.005	0.004	0.006	0.005	0.006	0.005
Ind	0.041	0.042	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	0.309	0.308	0.112	0.124	0.122	0.106	0.150	0.145	0.129	0.124

Tabelle A 4: Risc Soil Test Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte (Fortsetzung)

Probe	Scheyern II [ppm]			LUFA [ppm]		
	2	3	4	1	3	7
Nap	0.054	0.049	0.061	0.062	0.073	0.045
Ace	0.008	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	0.004	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.016	0.012	0.015	0.018	0.020	0.021
Ant	0.001	0.001	0.001	0.004	0.004	0.004
Fla	0.009	0.009	0.010	0.062	0.045	0.047
Pyr	0.013	0.013	0.013	0.041	0.034	0.035
Baa	0.007	0.008	0.009	0.029	0.026	0.025
Cry	0.008	0.008	0.008	0.030	0.026	0.028
Bbf	0.012	0.013	0.009	0.046	0.042	0.042
Bkf	0.008	0.008	0.008	0.018	0.018	0.018
Bap	0.010	0.010	0.009	0.041	0.036	0.036
Db	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.005	0.005
Bgh	0.006	0.007	0.007	0.030	0.020	0.024
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	0.076	0.048	0.044
Summe	0.155	0.136	0.149	0.456	0.397	0.372

Tabelle A 4: Risc Soil Test Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte (Fortsetzung)

Probe	Merzenhausen [ppm]		Bouzule [ppm]			
	4	8	2	4	6	7
Nap	0.035	0.037	n.n.	0.032	0.038	0.100
Ace	0.013	0.013	n.n.	n.n.	n.n.	0.018
Flu	0.008	0.008	0.013	0.019	n.n.	0.024
Phe	0.103	0.092	0.049	0.043	0.043	0.084
Ant	0.015	0.012	0.007	0.005	0.006	0.010
Fla	0.514	0.483	0.202	0.160	0.160	0.276
Pyr	0.338	0.312	0.140	0.119	0.119	0.210
Baa	0.238	0.234	0.080	0.071	0.068	0.118
Cry	0.243	0.235	0.086	0.077	0.077	0.131
Bbf	0.347	0.337	0.135	0.120	0.117	0.201
Bkf	0.147	0.137	0.057	0.049	0.050	0.086
Bap	0.285	0.272	0.108	0.101	0.093	0.178
Db	0.050	0.046	0.020	0.024	0.025	0.032
Bgh	0.157	0.153	0.067	0.058	0.081	0.141
Ind	0.325	0.336	0.110	0.113	0.113	0.154
Summe	2.819	2.706	1.075	0.995	0.989	1.763

Tabelle A 5: PAH RaPID Assay Standardböden, Testergebnisse [ppm]

Probe	Kaldenkirchen	Scheyern I	LUFA	Merzenhausen	Bouzule
1	3.2	1.3	2.4	8.1	9.4
2	2.6	1.5	2.7	8.6	10.1*
3	4.6	2.0	2.2	10.3*	12.0*
4	3.3	1.5	2.8	13.5*	12.0*
5	3.7	1.7	2.5	9.9	12.0*
6	3.3	1.5	n.n.	10.2*	10.8*
7	3.6	4.4	2.2	10.9*	12.3*
8	3.7	1.2	3.0	10.8*	11.8*
9	3.7	1.3	3.1	11.4*	13.2*
10	3.7	1.0	3.1	9.7	9.2

* Werte liegen außerhalb des linearen Testbereiches

Tabelle A 6: PAH RaPID Assay, Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte

Probe	Kaldenkirchen [ppm]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	0.060	0.060	0.059	0.056	0.060	0.060	0.065	0.062	0.056	0.068
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.014	0.015	0.016	0.015	0.015	0.013	0.015	0.018	0.016	0.016
Ant	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.004	0.004
Fla	0.024	0.028	0.031	0.032	0.033	0.033	0.032	0.041	0.033	0.036
Pyr	0.021	0.022	0.025	0.025	0.028	0.024	0.024	0.030	0.027	0.028
Baa	0.018	0.018	0.019	0.020	0.022	0.021	0.020	0.025	0.023	0.024
Cry	0.017	0.018	0.019	0.020	0.020	0.020	0.021	0.024	0.023	0.022
Bbf	0.028	0.029	0.032	0.032	0.033	0.036	0.033	0.037	0.040	0.037
Bkf	0.012	0.013	0.013	0.013	0.014	0.013	0.013	0.015	0.015	0.013
Bap	0.026	0.026	0.027	0.028	0.030	0.025	0.026	0.031	0.029	0.029
Dbp	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004
Bgh	0.019	0.019	0.019	0.020	0.022	0.022	0.021	0.022	0.024	0.022
Ind	0.036	0.032	0.036	0.031	0.036	0.036	0.033	0.042	0.053	0.038
Summe	0.280	0.285	0.302	0.298	0.320	0.309	0.310	0.353	0.346	0.339

Tabelle A 6: PAH RaPID Assay, Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte
(Fortsetzung)

Probe	Scheyern I [ppm]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	0.080	0.077	0.085	0.080	0.070	0.070	0.056	0.069	0.073	0.072
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.019	0.021	0.023	0.017	0.028	0.019	0.061	0.016	0.015	0.017
Ant	n.n.	0.001	0.001	n.n.	0.001	n.n.	0.017	n.n.	n.n.	0.001
Fla	0.028	0.022	0.038	0.028	0.033	0.026	0.115	0.024	0.027	0.026
Pyr	0.017	0.017	0.025	0.015	0.021	0.016	0.095	0.015	0.016	0.016
Baa	n.n.	n.n.	0.017	n.n.	n.n.	n.n.	0.042	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	0.008	0.008	0.014	0.008	0.009	0.007	0.038	0.007	0.007	0.008
Bbf	0.017	0.020	0.020	0.017	0.019	0.016	0.041	0.016	0.017	0.017
Bkf	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.007	0.019	0.007	0.007	0.008
Bap	0.006	0.006	0.010	0.005	0.008	0.005	0.033	0.005	0.006	0.006
Dbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.028	n.n.	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.049	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	0.181	0.180	0.242	0.178	0.197	0.167	0.595	0.159	0.168	0.170

Tabelle A 6: PAH RaPID Assay, Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte
(Fortsetzung)

Probe	Scheyern II [ppm]			
	1	2	3	4
Nap	0.060	0.052	0.053	0.018
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.019	0.019	0.019	0.017
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	0.016	0.016	0.016	0.013
Pyr	0.020	0.020	0.023	0.020
Baa	0.018	0.017	0.017	0.017
Cry	0.015	0.017	0.016	0.015
Bbf	0.017	0.017	0.018	0.017
Bkf	0.016	0.016	0.017	0.016
Bap	0.017	0.017	0.018	0.017
Dbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	0.017	0.016
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	0.199	0.190	0.213	0.164

Tabelle A 6: PAH RaPID Assay, Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte
(Fortsetzung)

Probe	LUFA [ppm]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	0.061	0.059	0.060	0.067	0.067	0.065	0.059	0.059	0.062	0.066
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.015	0.013	0.013	0.018	0.013	0.012	0.009	0.012	0.012	0.010
Ant	0.005	0.005	0.004	0.006	0.004	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003
Fla	0.034	0.026	0.028	0.036	0.030	0.029	0.042	0.052	0.047	0.045
Pyr	0.023	0.020	0.021	0.028	0.022	0.022	0.022	0.030	0.028	0.026
Baa	0.019	0.017	0.018	0.021	0.017	0.017	0.024	0.029	0.027	0.028
Cry	0.023	0.018	0.018	0.021	0.018	0.019	0.015	0.023	0.020	0.014
Bbf	0.032	0.025	0.028	0.031	0.027	0.028	0.023	0.041	0.038	0.035
Bkf	0.013	0.013	0.012	0.014	0.012	0.013	0.014	0.018	0.017	0.016
Bap	0.029	0.025	0.026	0.030	0.026	0.027	0.019	0.027	0.024	0.021
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.020	0.019	0.019	0.021	0.019	0.021	0.030	0.031	0.031	0.030
Ind	0.039	0.036	0.037	0.038	0.041	0.040	0.045	0.058	0.055	0.042
Summe	0.313	0.276	0.282	0.330	0.298	0.300	0.306	0.383	0.364	0.336

Tabelle A 6: PAH RaPID Assay, Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte
(Fortsetzung)

Probe	Merzenhausen [ppm]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	0.067	0.054	0.056	0.061	0.059	0.054	0.053	0.068	0.052	0.059
Ace	0.005	0.005	0.006	0.007	0.007	0.009	0.007	0.010	0.009	0.004
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	0.005	n.n.	0.006	n.n.	0.004	0.003	n.n.
Phe	0.053	0.059	0.056	0.061	0.076	0.063	0.078	0.089	0.085	0.050
Ant	0.008	0.009	0.009	0.009	0.012	0.009	0.013	0.014	0.013	0.008
Fla	0.251	0.264	0.259	0.282	0.380	0.304	0.367	0.494	0.406	0.247
Pyr	0.199	0.201	0.207	0.220	0.287	0.239	0.274	0.340	0.308	0.188
Baa	0.124	0.121	0.131	0.135	0.182	0.148	0.167	0.217	0.197	0.122
Cry	0.128	0.127	0.133	0.141	0.185	0.153	0.175	0.224	0.206	0.124
Bbf	0.170	0.166	0.176	0.185	0.250	0.210	0.238	0.301	0.279	0.166
Bkf	0.075	0.073	0.079	0.084	0.110	0.093	0.105	0.132	0.122	0.074
Bap	0.147	0.141	0.152	0.162	0.207	0.177	0.194	0.241	0.223	0.142
Dbal	0.023	0.027	0.029	0.030	0.037	0.033	0.037	0.043	0.044	0.024
Bgh	0.079	0.082	0.086	0.079	0.119	0.098	0.102	0.142	0.125	0.077
Ind	0.136	0.162	0.173	0.171	0.229	0.199	0.223	0.283	0.277	0.158
Summe	1.464	1.492	1.551	1.630	2.141	1.794	2.031	2.601	2.352	1.444

Tabelle A 6: PAH RaPID Assay, Standardböden, HPLC-Analyse der Methanolextrakte
(Fortsetzung)

Probe	Bouzule [ppm]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	0.083	0.047	0.055	0.063	0.051	0.060	0.061	0.054	0.087	0.060
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	0.015	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.016	n.n.	n.n.	0.013
Phe	0.088	0.047	0.060	0.072	0.058	0.059	0.093	0.084	0.103	0.083
Ant	0.014	0.008	0.010	0.013	0.009	0.009	0.012	0.014	0.018	0.012
Fla	0.289	0.172	0.228	0.255	0.228	0.251	0.363	0.310	0.401	0.279
Pyr	0.216	0.138	0.163	0.195	0.163	0.181	0.263	0.240	0.291	0.199
Baa	0.133	0.078	0.101	0.118	0.087	0.105	0.144	0.138	0.168	0.115
Cry	0.151	0.088	0.113	0.133	0.105	0.116	0.172	0.158	0.191	0.131
Bbf	0.233	0.128	0.164	0.189	0.154	0.178	0.251	0.236	0.281	0.196
Bkf	0.095	0.052	0.066	0.078	0.062	0.071	0.109	0.095	0.114	0.083
Bap	0.173	0.098	0.130	0.148	0.118	0.135	0.200	0.183	0.222	0.165
Dbal	0.041	n.n.	0.030	0.033	0.021	0.020	0.029	0.027	0.031	0.029
Bgh	0.080	0.046	0.058	0.068	0.056	0.061	0.090	0.081	0.101	0.076
Ind	0.195	0.119	0.128	0.148	0.136	0.157	0.206	0.202	0.236	0.174
Summe	1.806	1.022	1.307	1.514	1.247	1.402	2.009	1.823	2.245	1.615

Tabelle A 7: DTech PAH Test, Standardböden, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte

Probe	Kaldenkirchen [ppm]			Scheyern I [ppm]							
	1	3	6	1	2	3	4	5	6	7	8
Nap	0.352	0.409	0.289	0.083	0.095	0.100	0.071	0.045	0.042	0.088	0.101
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.012	0.013	0.010	0.016	0.012	0.011	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012
Ant	0.002	0.002	0.002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.003	n.n.
Fla	0.028	0.021	0.023	0.018	0.014	0.015	0.018	0.023	0.015	0.018	0.017
Pyr	0.019	0.015	0.016	0.021	0.017	0.018	0.020	0.020	0.017	0.020	0.019
Baa	0.017	0.013	0.014	0.013	0.010	0.011	0.011	0.013	0.007	0.012	0.008
Cry	0.013	0.013	0.013	0.007	0.006	0.006	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008
Bbf	0.022	0.017	0.021	0.015	0.013	0.013	0.015	0.015	0.013	0.015	0.014
Bkf	0.009	0.008	0.010	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004
Bap	0.020	0.019	0.019	0.009	0.008	0.008	0.009	0.010	0.008	0.010	0.008
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.020	0.016	0.017	0.011	0.006	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Ind	0.045	0.047	0.026	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	0.560	0.592	0.460	0.198	0.184	0.191	0.172	0.155	0.130	0.196	0.196

Tabelle A 7: DTech PAH Test, Standardböden, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte
(Fortsetzung)

Probe	Scheyern II [ppm]			
	1	2	3	4
Nap	0.021	0.014	0.004	0.012
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.009	0.006	0.006	0.009
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	0.008	0.008	0.007	0.008
Pyr	0.012	0.012	0.012	0.012
Baa	0.007	0.006	0.007	0.007
Cry	0.006	0.006	0.007	0.006
Bbf	0.010	0.007	0.011	0.011
Bkf	0.007	0.007	0.007	0.007
Bap	0.010	0.010	0.010	0.010
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.005	0.006	0.005	0.006
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	0.095	0.082	0.075	0.088

Tabelle A 7: DTech PAH Test, Standardböden, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte
(Fortsetzung)

Probe	Merzenhausen [ppm]				Bouzule [ppm]					
	1	4	7	8	2	3	5	6	7	8
Nap	0.076	0.092	0.097	0.064	0.092	0.085	0.061	0.059	0.119	0.102
Ace	0.007	0.020	0.009	0.017	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	0.005	0.015	0.006	0.015	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.082	0.300	0.089	0.193	0.040	0.039	0.040	0.040	0.038	0.036
Ant	0.013	0.050	0.015	0.030	0.006	0.005	0.006	0.007	0.005	0.005
Fla	0.490	1.141	0.555	0.814	0.166	0.154	0.164	0.152	0.137	0.140
Pyr	0.297	0.723	0.373	0.508	0.125	0.119	0.119	0.117	0.107	0.106
Baa	0.220	0.420	0.264	0.364	0.074	0.089	0.070	0.073	0.067	0.062
Cry	0.221	0.392	0.261	0.335	0.077	0.076	0.075	0.074	0.066	0.066
Bbf	0.307	0.497	0.358	0.449	0.122	0.117	0.118	0.116	0.107	0.107
Bkf	0.133	0.208	0.155	0.193	0.061	0.056	0.052	0.051	0.047	0.047
Bap	0.259	0.418	0.309	0.382	0.113	0.107	0.105	0.104	0.095	0.095
Dbal	0.046	0.059	0.055	0.059	0.022	0.026	0.027	0.025	0.019	0.021
Bgh	0.129	0.202	0.150	0.212	0.080	0.073	0.087	0.073	0.071	0.071
Ind	0.292	0.442	0.355	0.398	0.121	0.128	0.110	0.114	0.092	0.105
Summe	2.578	4.981	3.049	4.033	1.099	1.074	1.032	1.004	0.968	0.964

Tabelle A 8: Ris^c Soil Test, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 10 ppm Σ 16 PAH					
	Methanolextrakt [ppm]			Splitprobe [ppm]		
	2	4	7	1	4	8
Nap	0.382	0.381	0.376	0.298	0.344	0.349
Ace	0.487	0.467	0.480	0.448	0.488	0.501
Flu	0.517	0.495	0.506	0.484	0.523	0.536
Phe	0.560	0.527	0.531	0.533	0.561	0.584
Ant	0.543	0.527	0.537	0.511	0.531	0.527
Fla	0.567	0.530	0.546	0.568	0.570	0.611
Pyr	0.556	0.520	0.538	0.552	0.560	0.561
Baa	0.557	0.511	0.535	0.566	0.574	0.674
Cry	0.545	0.504	0.524	0.555	0.557	0.628
Bbf	0.546	0.508	0.528	0.610	0.617	0.778
Bkf	0.525	0.488	0.511	0.562	0.566	0.583
Bap	0.483	0.448	0.473	0.534	0.547	0.709
Dbal	0.513	0.475	0.502	0.578	0.581	0.601
Bgh	0.490	0.454	0.476	0.359	0.213	0.412
Ind	0.500	0.471	0.495	0.647	0.694	0.814
Summe	7.773	7.307	7.557	7.804	7.926	8.868

Tabelle A 8: Risc Soil Test, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheyern II 10 ppm Σ 16 PAH					
	Methanolextrakt [ppm]				Splitprobe [ppm]	
	1	2	3	4	1	2
Nap	0.265	0.267	0.266	0.263	0.284	0.265
Ace	0.497	0.500	0.501	0.499	0.474	0.451
Flu	0.537	0.542	0.531	0.535	0.516	0.492
Phe	0.588	0.598	0.584	0.591	0.567	0.546
Ant	0.575	0.696	0.705	0.707	0.597	0.551
Fla	0.583	0.590	0.586	0.593	0.582	0.565
Pyr	0.579	0.584	0.587	0.587	0.590	0.570
Baa	0.558	0.560	0.574	0.567	0.576	0.547
Cry	0.549	0.551	0.562	0.558	0.574	0.551
Bbf	0.529	0.531	0.542	0.535	0.583	0.550
Bkf	0.537	0.541	0.554	0.543	0.590	0.558
Bap	0.417	0.417	0.436	0.421	0.454	0.419
Dbal	0.494	0.498	0.511	0.497	0.586	0.545
Bgh	0.420	0.425	0.442	0.422	0.581	0.537
Ind	0.429	0.430	0.448	0.432	0.561	0.522
Summe	7.557	7.730	7.829	7.750	8.115	7.669

Tabelle A 8: Risc Soil Test, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUFA Dotierung 10 ppm Σ 16 PAH Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	6
Nap	0.601	0.659	0.658	0.625	0.627	0.595	0.406	0.433	0.454
Ace	0.612	0.600	0.617	0.670	0.596	0.577	0.508	0.501	0.490
Flu	0.608	0.599	0.619	0.673	0.600	0.589	0.522	0.504	0.512
Phe	0.633	0.619	0.617	0.700	0.634	0.643	0.535	0.522	0.563
Ant	0.650	0.643	0.617	0.714	0.647	0.643	0.533	0.527	0.570
Fla	0.642	0.642	0.617	0.712	0.646	0.668	0.567	0.556	0.644
Pyr	0.641	0.643	0.613	0.711	0.639	0.663	0.570	0.546	0.639
Baa	0.581	0.690	0.550	0.657	0.594	0.629	0.534	0.513	0.626
Cry	0.591	0.744	0.554	0.672	0.604	0.638	0.550	0.525	0.644
Bbf	0.598	0.744	0.562	0.683	0.610	0.650	0.578	0.552	0.676
Bkf	0.573	0.750	0.536	0.662	0.594	0.632	0.556	0.535	0.659
Bap	0.529	0.660	0.491	0.602	0.541	0.571	0.529	0.501	0.620
Dbal	0.529	0.746	0.493	0.605	0.554	0.591	0.540	0.511	0.639
Bgh	0.515	1.153	0.485	0.597	0.547	0.570	0.567	0.539	0.658
Ind	0.506	0.665	0.474	0.617	0.547	0.565	0.550	0.539	0.652
Summe	8.809	10.557	8.505	9.901	8.980	9.226	8.045	7.805	9.047

Tabelle A 9: Ris^c Soil Test, Dotierung Fluoranthren, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 10 ppm Fla Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	4	6
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.224	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.040	0.033	0.028	0.027	0.034	0.025	n.n.	n.n.	n.n.
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	6.577	6.384	6.217	6.092	5.767	6.138	7.627	8.721	8.638
Pyr	0.035	0.045	0.033	0.031	0.028	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Baa	n.n.	0.076	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	0.037	0.043	n.n.	0.032	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bbf	n.n.	0.086	0.077	n.n.	0.071	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bkf	0.034	0.037	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bap	0.022	0.033	0.008	0.025	0.019	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	6.746	6.738	6.362	6.207	6.144	6.163	7.627	8.721	8.638

Tabelle A 9: Risc Soil Test, Dotierung Fluoranthen, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheuern II Dotierung 10 ppm Fla Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	5
Nap	0.114	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.017	0.013	0.021	0.025	0.015	0.027	0.011	0.011	0.011
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	9.271	8.761	9.217	9.499	8.600	9.321	9.456	9.340	9.548
Pyr	0.014	0.013	0.013	0.019	0.014	0.015	0.020	0.018	0.020
Baa	n.n.	n.n.	0.015	0.018	n.n.	n.n.	0.015	0.013	0.015
Cry	0.011	0.010	0.010	0.013	0.011	0.011	0.015	0.015	0.015
Bbf	0.015	0.014	0.014	n.n.	0.015	0.017	0.021	0.026	0.024
Bkf	0.011	0.010	0.010	0.011	0.011	0.010	0.012	0.012	0.012
Bap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.019	0.020
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.019	0.021	0.022
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.036
Summe	9.453	8.822	9.301	9.584	8.665	9.401	9.568	9.475	9.723

Tabelle A 9: Risc Soil Test, Dotierung Fluoranthen, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUFA Dotierung 10 ppm Fla Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	5
Nap	0.112	n.n.	n.n.	n.n.	0.116	0.109	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.029	0.041	0.034	0.038	0.028	0.032	0.019	0.020	0.018
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	9.526	9.523	9.608	9.500	9.650	9.629	8.548	8.689	9.100
Pyr	0.036	0.038	0.045	0.035	0.036	0.040	0.040	0.043	0.044
Baa	0.029	0.026	0.046	0.030	0.027	0.022	n.n.	0.030	0.032
Cry	0.032	0.026	0.053	0.034	0.027	0.033	0.034	0.036	0.054
Bbf	0.040	0.039	0.086	0.050	0.040	0.044	0.057	0.053	0.063
Bkf	0.021	0.022	0.040	0.024	0.022	0.023	0.028	0.027	0.031
Bap	0.035	0.035	0.078	0.036	0.032	0.035	0.049	0.044	0.058
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.040	0.033	0.065	0.039	0.034	0.034	0.066	0.051	0.067
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.046	0.047	0.055
Summe	9.901	9.784	10.055	9.785	10.014	10.001	8.886	9.039	9.522

Tabelle A 10: Ris[€] Soil Test, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 10 ppm Phe Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	6.539	6.154	6.184	6.208	6.486	6.470	6.822	6.813	7.188	6.651
Ant	0.023	0.022	0.021	0.020	0.021	0.023	0.025	0.027	0.027	0.023
Fla	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pyr	0.044	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	0.035	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bkf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bap	0.037	n.n.	n.n.	0.020	n.n.	0.020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Db	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	6.678	6.176	6.204	6.249	6.507	6.512	6.847	6.840	7.215	6.674

Tabelle A 10: Risc Soil Test, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheyern II Dotierung 10 ppm Phe Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	6
Nap	n.n.	n.n.	0.110	0.142	0.125	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	0.032	0.043	0.041	0.035	0.035	0.031	n.n.	0.032	0.027
Phe	8.928	10.826	10.320	9.284	9.561	8.675	7.774	8.048	7.930
Ant	0.033	0.036	0.035	0.036	0.035	0.032	0.030	0.039	0.031
Fla	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.063	0.132	0.059
Pyr	0.017	0.020	0.019	0.019	0.019	0.019	0.053	0.082	0.051
Baa	n.n.	0.016	0.015	n.n.	n.n.	n.n.	0.036	0.049	0.030
Cry	0.012	0.012	0.013	0.013	0.013	0.012	0.039	0.058	0.033
Bbf	0.017	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.056	0.071	0.048
Bkf	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.032	0.038	0.028
Bap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.065	0.076	0.052
Db	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.019	0.019	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.060	0.066	0.052
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.062	0.057	0.049
Summe	9.050	10.982	10.581	9.559	9.815	8.798	8.289	8.768	8.388

Tabelle A 10: Risc Soil Test, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUFA Dotierung 10 ppm Phe Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	6
Nap	0.148	0.136	0.123	0.115	0.108	0.125	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	0.034	0.037	0.034	0.044	0.031	0.040	0.030	0.031	0.030
Phe	8.876	9.040	10.547	9.257	10.095	11.246	9.341	9.474	9.154
Ant	0.036	0.036	0.037	0.036	0.036	0.045	0.034	0.034	0.034
Fla	0.050	0.060	0.053	0.063	0.047	0.054	n.n.	n.n.	n.n.
Pyr	0.046	0.047	0.045	0.045	0.045	0.049	0.026	0.017	0.019
Baa	0.033	0.033	0.032	0.033	0.033	0.035	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	0.028	0.027	0.029	0.030	0.026	0.031	0.019	0.012	0.015
Bbf	0.042	0.042	0.040	0.042	0.042	0.049	0.021	0.014	0.021
Bkf	0.024	0.024	0.024	0.024	0.023	0.025	0.015	0.010	0.011
Bap	0.042	0.044	0.044	0.050	0.042	0.046	0.025	n.n.	0.022
Dbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.035	0.034	0.034	0.044	0.031	0.036	0.026	n.n.	n.n.
Ind	0.037	n.n.	0.038	n.n.	n.n.	0.039	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	9.431	9.559	11.079	9.782	10.560	11.820	9.538	9.593	9.306

Tabelle A 11: PAH RaPID Assay, Dotierung 16 PAH, Testergebnisse [ppm]

Probe	Dotierung			LUFA
	10 ppm Σ 16 PAH Kaldenkirchen	2.5 ppm Σ 16 PAH Kaldenkirchen Scheyern II		
1	19.3	15.0*	5.4*	7.3*
2	22.7	15.5*	5.5*	7.0*
3	21.9	16.1*	4.6	7.4*
4	20.6	15.3*	2.6	7.3*
5	19.6	11.0*	–	7.4*
6	19.3	12.8*	–	8.0*
7	20.9	–	–	–
8	29.0*	–	–	–
9	31.1*	–	–	–
10	26.0*	–	–	–
11	24.7	–	–	–
12	22.4	–	–	–
13	32.6*	–	–	–
14	28.4*	–	–	–
15	28.6*	–	–	–

* Werte liegen außerhalb des linearen Testbereiches

Tabelle A 12: PAH RaPID Assay, Dotterung 16 PAH, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotterung 10 ppm Σ 16 PAH																		
	Methanolextrakt [ppm]																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Splitprobe [ppm]			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4
Nap	0.328	0.386	0.399	0.268	0.332	0.331	0.309	0.460	0.445	0.447	0.457	0.455	0.474	0.459	0.476	0.096	0.389	0.362	0.286
Ace	0.345	0.418	0.439	0.269	0.355	0.340	0.323	0.524	0.524	0.505	0.515	0.527	0.557	0.535	0.558	0.306	0.477	0.418	0.398
Flu	0.373	0.451	0.468	0.293	0.371	0.364	0.347	0.559	0.562	0.543	0.546	0.566	0.598	0.577	0.600	0.400	0.504	0.460	0.441
Phe	0.395	0.466	0.484	0.301	0.391	0.374	0.366	0.575	0.585	0.561	0.568	0.593	0.630	0.600	0.622	0.473	0.516	0.489	0.468
Ant	0.516	0.562	0.571	0.451	0.511	0.502	0.496	0.610	0.614	0.598	0.595	0.595	0.618	0.599	0.612	0.564	0.662	0.600	0.555
Fla	0.412	0.473	0.496	0.317	0.397	0.388	0.388	0.590	0.611	0.584	0.592	0.619	0.670	0.630	0.666	0.533	0.535	0.519	0.499
Pyr	0.401	0.460	0.480	0.293	0.385	0.378	0.371	0.574	0.597	0.563	0.570	0.580	0.642	0.602	0.634	0.537	0.529	0.510	0.493
Baa	0.415	0.468	0.495	0.314	0.385	0.380	0.403	0.591	0.608	0.583	0.592	0.598	0.658	0.623	0.661	0.522	0.509	0.504	0.480
Cry	0.396	0.446	0.473	0.305	0.383	0.373	0.389	0.564	0.586	0.552	0.565	0.590	0.635	0.590	0.634	0.535	0.522	0.504	0.494
Bbf	0.403	0.457	0.486	0.296	0.447	0.386	0.411	0.578	0.602	0.565	0.577	0.599	0.640	0.602	0.639	0.566	0.551	0.530	0.531
Bkf	0.386	0.433	0.460	0.298	0.376	0.363	0.391	0.544	0.565	0.537	0.543	0.558	0.587	0.566	0.583	0.531	0.511	0.499	0.487
Bap	0.373	0.425	0.446	0.295	0.351	0.334	0.350	0.467	0.463	0.418	0.414	0.539	0.446	0.413	0.430	0.499	0.532	0.508	0.469
Dbp	0.378	0.424	0.447	0.298	0.365	0.355	0.394	0.530	0.553	0.522	0.521	0.540	0.581	0.546	0.568	0.531	0.516	0.502	0.482
Bgh	0.372	0.416	0.437	0.302	0.369	0.351	0.387	0.498	0.507	0.467	0.466	0.502	0.503	0.466	0.485	0.559	0.565	0.545	0.509
Ind	0.394	0.447	0.466	0.340	0.406	0.377	0.408	0.543	0.563	0.536	0.536	0.543	0.593	0.572	0.594	0.563	0.535	0.528	0.564
Summe	5.887	6.731	7.047	4.640	5.825	5.594	5.732	8.210	8.385	7.979	8.056	8.406	8.833	8.380	8.762	7.215	7.855	7.479	7.156

Tabelle A 12: PAH RaPID Assay, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 2.5 ppm Σ 16 PAH Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	6
Nap	0.128	n.n.	n.n.	0.117	0.135	n.n	n.n.	n.n.	0.116
Ace	0.124	0.123	0.119	0.124	0.119	0.118	0.123	0.124	0.129
Flu	0.136	0.133	0.130	0.137	0.134	0.131	0.137	0.136	0.141
Phe	0.152	0.144	0.144	0.150	0.143	0.143	0.163	0.171	0.162
Ant	0.120	0.113	0.114	0.117	0.113	0.113	0.115	0.115	0.117
Fla	0.169	0.160	0.160	0.173	0.163	0.160	0.182	0.176	0.185
Pyr	0.165	0.157	0.154	0.163	0.152	0.152	0.168	0.168	0.178
Baa	0.154	0.143	0.144	0.151	0.144	0.142	0.156	0.155	0.174
Cry	0.152	0.143	0.143	0.154	0.142	0.142	0.159	0.158	0.167
Bbf	0.169	0.154	0.154	0.162	0.155	0.155	0.180	0.199	0.198
Bkf	0.150	0.139	0.142	0.147	0.141	0.142	0.156	0.160	0.163
Bap	0.173	0.165	0.163	0.175	0.165	0.166	0.213	0.224	0.219
Dbal	0.133	0.123	0.126	0.130	0.127	0.130	0.145	0.146	0.149
Bgh	0.152	0.144	0.147	0.157	0.148	0.151	0.192	0.203	0.199
Ind	0.138	0.133	0.137	0.141	0.133	0.141	0.173	0.181	0.175
Summe	2.214	1.975	1.975	2.198	2.113	1.984	2.262	2.318	2.472

Tabelle A 12: PAH RaPID Assay, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheyern Dotierung 2.5 ppm Σ 16 PAH Methanolextrakt [ppm]				Splitprobe [ppm] 1
	1	2	3	4	
Nap	0.131	0.109	0.116	0.114	0.081
Ace	0.128	0.129	0.121	0.132	0.114
Flu	0.142	0.143	0.132	0.142	0.124
Phe	0.155	0.155	0.140	0.160	0.143
Ant	0.168	0.170	0.154	0.172	0.077
Fla	0.153	0.158	0.140	0.168	0.158
Pyr	0.147	0.150	0.135	0.160	0.153
Baa	0.138	0.142	0.132	0.151	0.141
Cry	0.136	0.139	0.131	0.149	0.152
Bbf	0.131	0.134	0.127	0.143	0.159
Bkf	0.129	0.133	0.126	0.141	0.156
Bap	0.111	0.113	0.108	0.121	0.074
Dbal	0.118	0.121	0.119	0.128	0.153
Bgh	0.108	0.109	0.105	0.114	0.156
Ind	0.128	0.118	0.114	0.122	0.150
Summe	2.023	2.022	1.900	2.116	1.991

Tabelle A 12: PAH RaPID Assay, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUFA Dotierung 2.5 ppm Σ 16 PAH Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Nap	0.204	0.203	0.215	0.176	0.208	0.202	0.105	0.065	0.116
Ace	0.162	0.161	0.168	0.175	0.168	0.144	0.115	0.104	0.128
Flu	0.154	0.154	0.157	0.168	0.163	0.150	0.118	0.113	0.130
Phe	0.176	0.174	0.175	0.188	0.177	0.168	0.133	0.133	0.156
Ant	0.163	0.166	0.169	0.173	0.174	0.166	0.141	0.112	0.146
Fla	0.204	0.204	0.190	0.205	0.203	0.181	0.184	0.186	0.204
Pyr	0.194	0.189	0.185	0.194	0.192	0.169	0.178	0.169	0.195
Baa	0.160	0.162	0.153	0.157	0.160	0.153	0.157	0.158	0.153
Cry	0.164	0.171	0.165	0.165	0.167	0.158	0.166	0.161	0.162
Bbf	0.181	0.194	0.178	0.183	0.193	0.178	0.199	0.186	0.218
Bkf	0.155	0.163	0.152	0.155	0.158	0.151	0.165	0.160	0.167
Bap	0.184	0.191	0.175	0.183	0.195	0.168	0.199	0.153	0.193
Dbal	0.127	0.138	0.130	0.127	0.128	0.127	0.146	0.140	0.143
Bgh	0.157	0.158	0.144	0.150	0.161	0.142	0.193	0.175	0.199
Ind	0.180	0.176	0.184	0.182	0.164	0.150	0.180	0.176	0.188
Summe	2.565	2.605	2.541	2.579	2.611	2.406	2.379	2.189	2.497

Tabelle A 13: PAH RaPID Assay, Dotierung Fluoranthen, Testergebnisse [ppm]

Probe	Dotierung 10 ppm	Dotierung 2.5 ppm		LUFA
	Kaldenkirchen	Kaldenkirchen	Scheyern II	
1	27.4*	24.2*	6.5*	8.7*
2	23.7*	4.9 ^a	6.8*	10.3*
3	22.2*	23.5*	6.7*	10.9*
4	28.9*	24.6*	2.9 ^a	10.6*
5	26.5*	20.7*	7.3*	7.3*
6	65.6 ^{a*}	22.6*	7.2*	7.4*

* Werte liegen außerhalb des linearen Testbereiches

a) Ausreißerwert (Grubbs-Test)

Tabelle A 14: PAH RaPID Assay, Dotierung Fluoranthen, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 10 ppm Fla Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.024	0.026	0.029	0.036	0.028
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	3.201	3.108	3.195	3.367	3.293	3.310	8.273	8.708	9.352	9.471
Pyr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.039	n.n.	n.n.	0.054	0.051
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.046	0.047	0.048
Bbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.130
Bkf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.051
Bap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.046	0.067
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	3.201	3.108	3.195	3.367	3.293	3.373	8.300	8.783	9.536	9.847

Tabelle A 14: PAH RaPID Assay, Dotierung Fluoranthen, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 2.5 ± 0.5 ppm Fla Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	6
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.014	0.014	0.013	0.015	0.014	0.013	0.025	0.031	0.030
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.006
Fla	2.893	2.942	2.837	2.832	2.797	2.806	2.983	2.888	3.061
Pyr	0.026	0.030	0.027	0.045	0.024	0.023	0.032	0.033	0.075
Baa	0.022	0.024	0.021	0.029	0.019	0.020	0.023	0.025	0.057
Cry	0.021	0.023	0.020	0.026	0.019	0.018	0.026	0.026	0.059
Bbf	0.032	0.038	0.033	0.040	0.029	0.032	0.043	0.045	0.083
Bkf	0.016	0.018	0.016	0.021	0.016	0.016	0.019	0.019	0.039
Bap	0.053	0.054	0.052	0.064	0.050	0.052	0.065	0.067	0.124
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.035	0.039	0.034	0.042	0.033	0.034	0.048	0.042	0.094
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.036	n.n.	0.073
Summe	3.113	3.181	3.053	3.115	2.999	3.013	3.301	3.178	3.701

Tabelle A 14: PAH RaPID Assay, Dotierung Fluoranthen, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheuern II Dotierung 2.5 ± 0.5 ppm Fla Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Nap	0.088	0.057	0.052	0.058	0.085	0.094	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	0.027	0.031	0.026	0.029	0.033	0.020	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	0.016	0.017	0.014	0.017	0.025	0.015	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.025	0.032	0.029	0.025	0.046	0.025	0.007	0.009	0.008
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.004	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	2.036	2.261	2.327	2.417	2.370	2.224	2.253	2.361	2.323
Pyr	0.011	0.016	0.016	0.017	0.016	0.015	0.018	0.015	0.022
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.014
Cry	0.007	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009	0.031	0.011	0.015
Bbf	0.013	0.014	0.016	0.019	0.015	0.013	0.023	0.017	0.026
Bkf	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.011
Bap	0.010	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011	0.024	0.014	0.018
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.025	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.036	n.n.	0.026
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.032	n.n.	n.n.
Summe	2.240	2.457	2.510	2.614	2.625	2.435	2.458	2.436	2.463

Tabelle A 14: PAH RaPID Assay, Dotierung Fluoranthen, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUFA Dotierung 2.5 ± 0.5 ppm Fla Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]	
	1	2	3	4	5	6	1	3
Nap	0.044	0.061	0.104	0.099	0.104	0.099	n.n.	n.n.
Ace	0.029	0.029	0.029	0.035	0.017	0.028	n.n.	n.n.
Flu	0.021	0.014	0.017	0.017	0.017	0.013	n.n.	n.n.
Phe	0.054	0.034	0.034	0.039	0.036	0.035	0.019	0.038
Ant	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006	0.015
Fla	2.506	2.556	2.368	2.470	2.514	2.438	2.342	2.374
Pyr	0.049	0.045	0.042	0.046	0.042	0.039	0.043	0.119
Baa	0.026	0.025	0.023	0.024	0.023	0.021	0.028	0.090
Cry	0.030	0.034	0.027	0.029	0.027	0.025	0.031	0.092
Bbf	0.051	0.053	0.044	0.047	0.048	0.046	0.055	0.126
Bkf	0.024	0.025	0.021	0.023	0.021	0.020	0.024	0.059
Bap	0.040	0.042	0.034	0.038	0.035	0.033	0.046	0.118
Dbal	0.010	0.011	n.n.	0.010	0.011	n.n.	0.013	0.027
Bgh	0.043	0.047	0.047	0.043	0.039	0.034	0.048	0.091
Ind	0.099	0.040	0.043	0.054	0.039	0.033	0.018	0.163
Summe	3.032	3.020	2.838	2.979	2.978	2.869	2.673	3.311

Tabelle A 15: PAH RaPID Assay, Dotierung Phenanthren, Testergebnisse [ppm]

Probe	Dotierung 10 ppm		Dotierung 2.5 ppm	
	Kaldenkirchen	Kaldenkirchen	Scheyern II	LUFA
1	12.6	11.7*	4.0	5.6*
2	18.8	15.4*	3.7	1.9 ^a
3	18.6	12.5*	4.9	6.0*
4	16.1	11.9*	2.7	6.2*
5	15.1	17.1*	4.5	5.2*
6	14.2	10.7*	3.7	7.3*

* Werte liegen außerhalb des linearen Testbereiches

a) Ausreißerwert (Grubbs-Test)

Tabelle A 16: PAH RaPID Assay, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 10 ppm Phe Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	3.016	3.282	3.470	3.253	3.194	3.209	7.923	8.710	8.652	8.122
Ant	0.014	0.015	0.015	0.016	0.014	0.014	0.101	0.108	0.103	0.106
Fla	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pyr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.106
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.089
Bbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bkf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.091
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	3.030	3.297	3.485	3.269	3.209	3.222	8.025	8.818	8.755	8.513

Tabelle A 16: PAH RaPID Assay, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 2.5 ± 0.5 ppm Phe Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	6
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	2.703	3.142	3.120	3.105	3.042	2.999	3.067	2.837	2.966
Ant	0.008	0.009	0.010	0.009	0.018	0.008	0.010	0.009	0.010
Fla	0.031	0.033	0.039	0.032	0.066	n.n.	0.067	0.046	0.060
Pyr	0.028	0.027	0.031	0.027	0.055	0.024	0.058	0.042	0.051
Baa	0.020	0.021	0.023	0.020	0.032	0.019	0.040	0.025	0.035
Cry	0.019	0.019	0.019	0.018	0.027	0.018	0.047	0.026	0.035
Bbf	0.031	0.033	0.032	0.028	0.040	0.029	0.074	0.044	0.053
Bkf	0.015	0.016	0.016	0.015	0.019	0.015	0.033	0.020	0.023
Bap	0.051	0.054	0.054	0.052	0.063	0.051	0.122	0.074	0.082
Dbn	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.032	0.036	0.036	0.034	0.032	0.030	0.088	0.052	0.050
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.074	0.039	0.054
Summe	2.940	3.389	3.379	3.340	3.394	3.193	3.680	3.215	3.418

Tabelle A 16: PAH RaPID Assay, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheyern II Dotierung 2.5 ± 0.5 ppm Phe Methanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Nap	0.067	0.061	0.098	0.083	0.076	0.100	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	0.031	0.027	0.034	0.031	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	0.027	0.025	0.028	0.024	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	2.352	2.432	2.379	2.485	2.406	2.332	2.404	2.244	2.472
Ant	0.014	0.014	0.014	0.013	0.013	0.015	0.012	0.012	0.013
Fla	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pyr	0.026	0.025	0.025	0.026	0.026	0.025	n.n.	0.026	0.024
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	n.n.	n.n.	0.014	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.016	0.015
Bbf	n.n.	0.023	n.n.	0.022	0.022	n.n.	0.025	0.025	0.025
Bkf	n.n.	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.015	0.014
Bap	0.018	0.019	0.019	0.019	0.018	0.019	0.019	0.022	0.021
Dbn	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	2.534	2.637	2.623	2.717	2.575	2.504	2.474	2.362	2.583

Tabelle A 16: PAH RaPID Assay, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Methanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUFA Dotierung 2.5 ± 0.5 ppm Phe Methanolextrakt [ppm]						Splitproben [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Nap	0.060	0.103	0.139	n.n.	0.056	0.097	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.012	n.n.
Flu	0.046	0.045	0.068	0.053	0.048	0.054	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	2.597	2.460	2.539	2.469	2.535	2.463	2.261	2.287	2.312
Ant	0.017	0.015	0.016	0.017	0.015	0.016	0.015	0.034	0.016
Fla	0.072	0.054	0.066	0.072	0.056	0.070	0.062	0.262	0.072
Pyr	0.064	0.049	0.060	0.065	0.049	0.061	0.059	0.201	0.066
Baa	0.053	0.029	0.036	0.035	0.029	0.035	0.036	0.156	0.040
Cry	0.037	0.030	0.042	0.037	0.032	0.036	0.036	0.164	0.040
Bbf	0.059	0.057	0.065	0.060	0.057	0.065	0.063	0.183	0.066
Bkf	0.030	0.025	0.030	0.029	0.026	0.030	0.030	0.092	0.035
Bap	0.049	0.040	0.050	0.048	0.041	0.050	0.053	0.172	0.061
Dbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.033	0.018
Bgh	0.053	0.048	0.061	0.056	0.050	0.060	0.070	0.157	0.079
Ind	n.n.	0.049	0.106	n.n.	n.n.	0.065	0.064	0.153	0.074
Summe	3.137	3.003	3.278	2.943	2.995	3.102	2.750	3.907	2.879

Tabelle A 17: DTech PAH Test, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 10 ppm $\Sigma 16$ PAH Isopropanolextrakt [ppm]			Splitprobe [ppm]				
	4	5	8	1	2	3	5	7
Nap	0.588	0.490	0.447	0.321	0.292	0.361	0.327	0.332
Ace	0.247	0.275	0.263	0.463	0.449	0.516	0.464	0.478
Flu	0.251	0.282	0.266	0.492	0.481	0.540	0.495	0.511
Phe	0.267	0.295	0.282	0.538	0.519	0.580	0.539	0.560
Ant	0.283	0.309	0.296	0.516	0.503	0.548	0.516	0.521
Fla	0.281	0.307	0.301	0.549	0.566	0.611	0.542	0.590
Pyr	0.275	0.300	0.294	0.553	0.562	0.605	0.548	0.582
Baa	0.278	0.300	0.299	0.523	0.631	0.581	0.543	0.581
Cry	0.263	0.279	0.279	0.526	0.609	0.570	0.539	0.571
Bbf	0.290	0.310	0.310	0.562	0.693	0.615	0.584	0.618
Bkf	0.280	0.296	0.299	0.531	0.574	0.551	0.540	0.562
Bap	0.268	0.281	0.281	0.502	0.638	0.554	0.522	0.552
Dbf	0.289	0.302	0.308	0.535	0.574	0.556	0.547	0.581
Bgh	0.280	0.296	0.299	0.548	0.631	0.577	0.536	0.570
Ind	0.284	0.312	0.308	0.547	0.723	0.603	0.571	0.612
Summe	4.422	4.634	4.531	7.707	8.446	8.368	7.815	8.219

Tabelle A 17: DTech PAH Test, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheyern II Dotierung 4 ppm Σ 16 PAH							
	Isopropanolextrakt [ppm]				Splitprobe [ppm]			
	1	2	3	4	1	2		
Nap	0.085	0.105	0.079	0.093	0.120	0.107		
Ace	0.089	0.104	0.089	0.101	0.184	0.163		
Flu	0.107	0.121	0.104	0.120	0.200	0.181		
Phe	0.104	0.119	0.106	0.121	0.224	0.203		
Ant	0.110	0.129	0.110	0.127	0.235	0.214		
Fla	0.103	0.123	0.112	0.120	0.242	0.215		
Pyr	0.101	0.116	0.105	0.113	0.238	0.217		
Baa	0.105	0.123	0.112	0.120	0.226	0.209		
Cry	0.101	0.119	0.108	0.117	0.225	0.209		
Bbf	0.111	0.129	0.120	0.125	0.233	0.213		
Bkf	0.112	0.132	0.122	0.127	0.231	0.213		
Bap	0.064	0.080	0.070	0.077	0.166	0.154		
Dbal	0.109	0.127	0.119	0.123	0.225	0.209		
Bgh	0.099	0.117	0.108	0.113	0.227	0.211		
Ind	0.107	0.122	0.118	0.119	0.248	0.203		
Summe	1.507	1.768	1.581	1.716	3.225	2.922		

Tabelle A 17: DTech PAH Test, Dotierung 16 PAH, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUFA Dotierung 4 ppm Σ 16 PAH									
	Isopropanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]			
	1	2	3	4	5	6	1	4	6	
Nap	0.108	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.148	0.126	0.166	
Ace	0.074	0.078	0.065	0.069	0.070	0.075	0.196	0.165	0.174	
Flu	0.075	0.071	0.067	0.069	0.066	0.073	0.187	0.168	0.178	
Phe	0.080	0.080	0.071	0.072	0.076	0.078	0.204	0.190	0.198	
Ant	0.094	0.094	0.083	0.087	0.085	0.093	0.246	0.235	0.252	
Fla	0.112	0.107	0.103	0.102	0.103	0.107	0.252	0.227	0.257	
Pyr	0.105	0.105	0.095	0.099	0.097	0.101	0.247	0.229	0.265	
Baa	0.095	0.095	0.084	0.092	0.091	0.093	0.209	0.210	0.265	
Cry	0.092	0.098	0.081	0.092	0.091	0.093	0.220	0.216	0.294	
Bbf	0.107	0.107	0.093	0.112	0.105	0.108	0.233	0.231	0.319	
Bkf	0.094	0.097	0.083	0.094	0.095	0.093	0.210	0.210	0.248	
Bap	0.104	0.106	0.094	0.105	0.103	0.101	0.235	0.232	0.315	
Dbal	0.088	0.088	0.074	0.086	0.088	0.086	0.193	0.199	0.196	
Bgh	0.104	0.105	0.092	0.104	0.104	0.104	0.231	0.227	0.297	
Ind	0.093	0.100	0.096	0.105	0.099	0.097	0.232	0.238	0.302	
Summe	1.426	1.330	1.179	1.290	1.272	1.302	3.242	3.102	3.726	

Tabelle A 18: DTech PAH Test, Dotierung Fluoranthen, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 10 ppm Fla Isopropanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]			
	1	2	3	4	5	6	1	2	5	6
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.028	0.033	0.034	0.051
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.042
Fla	1.789	1.970	1.853	1.785	1.795	1.802	8.699	8.780	8.658	8.953
Pyr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.046	0.045	0.125
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.134
Cry	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.044	0.051	0.058	0.115
Bbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.089	0.080	0.094	0.165
Bkf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.030	0.071
Bap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.042	0.090	0.085	0.177
Dbn	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.114
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	1.789	1.970	1.853	1.785	1.795	1.802	8.902	9.080	9.004	9.948

Tabelle A 18: DTech PAH Test, Dotierung Fluoranthen, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheyern II Dotierung 4 ppm Fla Isopropanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	5
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.016	0.014	0.012
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	2.066	2.017	1.745	1.958	1.989	1.884	3.699	3.709	3.643
Pyr	0.013	0.013	0.014	0.013	0.015	0.014	0.022	0.020	0.017
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.014
Cry	0.009	0.011	0.010	0.008	0.011	0.011	0.018	0.015	0.014
Bbf	n.n.	0.013	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.021	0.017	0.014
Bkf	0.010	0.011	0.010	0.008	0.011	0.010	0.013	0.013	0.012
Bap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.029	0.023	0.021
Dbn	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.030	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.039	n.n.	n.n.
Summe	2.107	2.076	1.787	1.997	2.036	1.929	3.886	3.812	3.747

Tabelle A 18: DTech PAH Test, Dotierung Fluoranthren, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUF A Dotierung 4 ppm Fla Isopropanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	3	5
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	0.013	0.022	0.022	0.015	0.014	0.014	0.022	0.024	0.019
Ant	n.n.	0.023	0.005	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fla	1.731	1.646	1.486	1.491	1.511	1.548	3.378	3.069	3.076
Pyr	0.029	0.080	0.041	0.028	0.025	0.033	0.060	0.058	0.045
Baa	0.022	0.071	0.027	0.021	0.020	0.026	0.045	0.041	0.034
Cry	0.021	0.074	0.025	0.019	0.019	0.023	0.045	0.049	0.035
Bbf	0.033	0.075	0.035	0.027	0.025	0.034	0.063	0.062	0.054
Bkf	0.018	0.049	0.021	0.018	0.017	0.019	0.033	0.032	0.027
Bap	0.034	0.093	0.038	0.032	0.031	0.038	0.069	0.063	0.053
Db a	n.n.	0.017	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.034	0.070	0.036	0.031	0.030	0.035	0.062	0.063	0.054
Ind	n.n.	0.071	0.035	n.n.	n.n.	n.n.	0.055	0.052	0.050
Summe	1.935	2.293	1.770	1.683	1.691	1.770	3.833	3.514	3.446

Tabelle A 19: DTech PAH Test, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben

Probe	Kaldenkirchen Dotierung 10 ppm Phe Isopropanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]			
	1	2	3	4	5	6	1	2	5	6
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	1.878	1.827	1.838	1.855	1.941	1.876	9.032	8.641	8.667	8.411
Ant	0.010	n.n.	n.n.	0.008	0.009	0.008	0.089	0.090	0.086	0.086
Fla	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pyr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.038	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bkf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.039	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Db a	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	1.887	1.827	1.838	1.864	2.028	1.885	9.122	8.732	8.753	8.497

Tabelle A 19: DTech PAH Test, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	Scheuern II Dotierung 4 ppm Phe Isopropanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	4	6
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	2.146	2.041	2.026	2.174	2.140	2.060	3.606	3.448	3.702
Ant	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.005	n.n.	0.010	0.010	0.010
Fla	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pyr	0.014	0.014	n.n.	0.015	0.016	0.012	0.021	0.022	0.025
Baa	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cry	0.010	n.n.	n.n.	0.010	0.010	0.009	0.013	0.014	0.015
Bbf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.016	0.015	0.021
Bkf	0.007	n.n.	0.010	0.008	0.007	0.007	0.011	0.011	0.011
Bap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.020
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	2.177	2.056	2.036	2.206	2.178	2.088	3.677	3.520	3.804

Tabelle A 19: DTech PAH Test, Dotierung Phenanthren, HPLC-Analyse der Isopropanolextrakte und Splitproben (Fortsetzung)

Probe	LUFA Dotierung 4 ppm Phe Isopropanolextrakt [ppm]						Splitprobe [ppm]		
	1	2	3	4	5	6	1	4	6
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phe	1.244	1.224	1.172	1.105	1.112	1.158	3.064	2.976	2.978
Ant	0.017	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.016	0.017	0.016
Fla	0.079	n.n.	0.030	n.n.	0.033	n.n.	0.050	0.057	0.042
Pyr	0.061	0.023	0.025	0.021	0.027	0.020	0.048	0.048	0.049
Baa	0.036	0.012	0.015	0.011	0.016	0.013	0.029	0.029	0.030
Cry	0.034	0.014	0.015	0.012	0.016	0.012	0.033	0.039	0.040
Bbf	0.038	0.018	0.019	0.019	0.023	0.024	0.050	0.056	0.051
Bkf	0.022	0.012	0.011	0.010	0.013	0.010	0.025	0.028	0.026
Bap	0.041	0.024	0.026	0.023	0.027	0.022	0.054	0.057	0.053
Dbal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bgh	0.032	n.n.	0.026	n.n.	0.019	n.n.	0.052	0.056	0.048
Ind	0.035	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.048	0.054	0.047
Summe	1.640	1.336	1.347	1.209	1.294	1.267	3.469	3.417	3.379

Tabelle A 20: Ris^c Soil Test, Huminsäureblindwerte, Testergebnisse [ppm]

Probe	IHSS		Huminsäureisolate der Standardböden 10 mg/l			
	1mg/l	10 mg/l	Kaldenkirchen	Scheyern I	Merzenhause	Bouzule n
1	<1	<1	<1	<	<1	<1
2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
3	<1	<1	<1	<1	<1	<1
4	<1	<1	<1	<1	<1	<1
5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
6	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tabelle A 21: PAH RaPID Assay, Einfluß der Huminsäurekonzentration, Testergebnisse [ppm]

Probe	Messung PAH Standardlösung 2.5 ppm Σ 16 PAH		
	0.1 mg/l IHSS	1 mg/l IHSS	10 mg/l IHSS
1	6.3*	6.6*	7.9*
2	6.3*	6.3*	7.4*
3	6.2*	6.8*	8.3*
4	6.1*	6.1*	9.1*
5	6.3*	6.1*	8.1*
6	6.5*	6.9*	7.7*

* Werte liegen außerhalb des linearen Testbereiches

Tabelle A 22: PAH RaPID Assay, Huminsäureblindwerte, Testergebnisse [ppm]

Probe	IHSS		Huminsäureisolate der Standardböden 10 mg/l			
	1mg/l	10 mg/l	Kaldenkirchen	Scheyern I	Merzenhause	Bouzule n
1	n.n.	0.4	n.n.	0.08*	n.n.	n.n.
2	n.n.	0.4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3	n.n.	0.4	n.n.	0.07*	n.n.	n.n.
4	n.n.	0.5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
5	n.n.	0.5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6	n.n.	0.5	n.n.	0.07*	0.13*	n.n.

Werte außerhalb des linearen Testbereiches

Tabelle A 23: PAH RaPID Assay, Temperatureinfluß, Testergebnisse [ppm]

Probe	PAH-Standardlösung 2.5 ppm Σ 16 PAH	
	T = 5°C	T =35 °C
1	3.7	5.2*
2	7.7*	4.5
3	9.0*	4.9
4	13.3*	5.6*
5	7.8*	5.0
6	2.2	5.9*

* Werte liegen außerhalb des linearen Testbereiches

Tabelle A 24: Ris^c Soil Test, Laboruntersuchung Sanierungsgelände München, Referenzwerte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.136	n.n.	n.n.	0.061	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1.766	0.468	1.111
Ace	n.n.	n.n.	0.060	0.085	0.199	0.117	0.097	0.084	0.044	0.113	0.109	3.062	0.011	0.402	0.127	0.136
Flu	0.046	n.n.	0.102	0.178	0.177	0.146	0.126	0.094	0.070	0.215	0.523	3.014	0.030	0.742	0.463	1.144
Phe	0.541	0.052	0.809	1.692	1.654	1.997	1.567	0.635	0.457	1.429	3.405	31.035	0.363	4.624	3.578	8.453
Ant	0.206	0.009	0.335	0.435	0.544	0.660	0.455	0.170	0.098	0.518	4.641	9.284	0.097	1.225	1.465	2.778
Fla	2.966	0.144	2.542	3.649	3.031	3.687	3.196	1.917	1.197	6.993	18.495	51.237	1.050	5.534	10.820	15.481
Pyr	1.910	0.137	2.263	3.013	2.035	2.977	2.695	1.527	1.083	4.663	17.726	40.107	0.974	4.677	10.251	12.764
Baa	1.167	0.064	1.372	1.589	0.857	1.503	1.237	0.770	0.560	2.613	9.448	25.481	0.442	2.549	5.459	7.105
Cry	1.499	0.066	1.565	1.734	0.942	1.726	1.398	0.852	0.590	2.242	6.324	25.429	0.430	2.377	4.354	4.922
Bbf	1.279	0.105	2.607	2.480	1.012	2.245	1.924	1.161	1.015	2.901	6.602	19.956	0.511	2.135	4.684	5.585
Bkf	0.561	0.048	1.146	1.167	0.500	1.058	0.898	0.535	0.444	1.291	4.139	10.198	0.255	1.120	2.756	3.121
Bap	1.359	0.099	3.018	2.900	1.222	2.802	2.296	1.120	1.045	3.085	7.687	16.610	0.258	1.850	4.611	5.902
Dbc	0.177	0.021	0.454	0.410	0.146	0.343	0.285	0.157	0.141	0.388	1.250	3.341	0.082	0.365	0.760	0.977
Bgh	0.697	0.074	1.568	1.774	0.801	1.772	1.485	0.828	0.701	1.680	4.973	14.606	0.401	1.817	4.191	4.314
Ind	1.140	0.140	3.043	2.637	0.942	2.386	1.873	1.193	0.969	2.103	6.945	19.668	0.591	2.021	4.499	6.056
Summe	13.548	0.958	20.881	23.744	14.198	23.417	19.534	11.105	8.414	30.234	92.267	273.03	5.495	33.206	58.485	79.849

Tabelle A 25: Ris^c Soil Test, Laboruntersuchung Sanierungsgelände München, Methanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.059	n.n.	0.103	0.096	0.129	0.086	n.n.	n.n.	0.022	0.024	0.204	0.032
Ace	0.051	n.n.	0.038	0.069	0.082	0.086	n.n.	0.027	0.053	n.n.	n.n.	0.674	0.011	0.035	0.042	0.041
Flu	0.031	n.n.	0.053	0.114	0.083	0.090	n.n.	0.036	0.061	0.105	0.355	0.558	0.016	0.049	0.114	0.209
Phe	0.470	0.114	0.392	1.149	0.754	1.136	0.367	0.282	0.479	0.485	1.835	5.746	0.157	0.426	0.921	1.505
Ant	0.196	0.017	0.197	0.307	0.306	0.335	0.094	0.109	0.184	0.097	1.651	2.389	0.093	0.179	0.495	0.746
Fla	2.791	0.157	1.982	2.700	1.680	2.392	1.054	1.136	4.451	1.106	11.246	10.513	0.518	1.052	4.085	3.821
Pyr	1.842	0.118	1.625	2.111	1.236	2.055	0.903	0.977	3.159	1.028	10.269	8.177	0.491	0.885	3.848	3.302
Baa	1.052	0.082	0.953	1.067	0.478	0.995	0.480	0.512	1.728	0.522	5.469	5.346	0.247	0.548	1.990	1.732
Cry	1.132	0.062	0.985	1.135	0.500	1.066	0.492	0.487	1.423	0.534	4.100	5.257	0.210	0.498	1.547	1.302
Bbf	1.124	0.082	1.648	1.754	0.563	1.387	0.675	0.756	1.839	0.825	4.155	4.126	0.217	0.508	1.753	1.449
Bkf	0.488	0.039	0.685	0.788	0.268	0.645	0.315	0.340	0.789	0.344	2.549	2.137	0.118	0.271	1.012	0.843
Bap	1.189	0.091	1.747	1.915	0.613	1.666	0.748	0.871	1.906	0.888	4.643	3.610	0.204	0.492	1.787	1.530
Dba	0.143	n.n.	0.282	0.280	0.077	0.198	0.096	0.113	0.208	0.116	0.582	0.532	0.024	0.062	0.219	0.182
Bgh	0.472	0.052	0.863	0.620	0.389	0.826	0.355	0.495	0.849	0.449	3.163	2.766	0.161	0.416	1.352	1.140
Ind	0.827	0.121	1.592	1.562	0.443	1.198	0.607	0.705	1.251	0.898	3.954	3.324	0.179	0.417	1.499	1.422
Summe	11.807	0.934	13.042	15.570	7.534	14.074	6.289	6.942	18.508	7.483	53.972	55.155	2.670	5.864	20.871	19.256

Tabelle A 26: PAH RaPID Assay, Laboruntersuchung Sanierungsgelände München, Referenzwerte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.102	0.171	n.n.	0.169	0.212	n.n.	0.654	n.n.	n.n.	0.203	0.387	3.203
Ace	0.093	n.n.	0.186	0.235	0.207	0.212	n.n.	0.085	0.123	0.188	0.200	0.712	n.n.	0.047	0.063	0.685
Flu	n.n.	n.n.	0.256	0.383	0.210	0.256	0.166	0.098	0.156	0.218	0.565	0.775	0.182	0.094	0.215	8.813
Phe	0.278	0.072	1.712	3.565	1.624	2.433	1.072	0.710	0.715	0.646	3.392	8.126	1.299	0.787	2.404	52.965
Ant	0.089	0.002	0.644	0.767	0.581	0.779	0.321	0.276	0.206	0.191	3.434	2.318	1.540	0.362	0.916	13.498
Fla	1.628	0.186	5.872	6.736	2.530	5.950	3.300	2.415	1.887	7.423	17.601	13.708	6.647	1.508	8.292	45.768
Pyr	1.405	0.183	5.577	6.584	2.428	5.915	3.006	2.504	1.917	6.163	15.419	10.708	6.454	1.283	7.918	37.222
Baa	0.802	0.116	3.394	3.374	1.242	2.965	1.699	1.520	1.180	3.841	8.503	6.516	4.209	0.718	4.057	14.076
Cry	0.770	0.104	3.360	3.402	1.214	2.869	1.574	1.217	1.036	2.649	7.387	6.570	3.728	0.695	3.326	12.002
Bbf	0.756	0.124	4.124	3.950	1.054	3.061	1.809	1.520	1.385	2.984	6.587	5.660	3.682	0.648	3.252	11.183
Bkf	0.429	0.085	2.178	2.233	0.632	1.684	1.064	0.864	0.786	1.594	4.060	2.809	2.143	0.325	1.931	6.144
Bap	0.715	0.117	4.096	3.910	1.077	3.329	1.914	1.585	1.378	2.626	8.040	5.155	4.327	0.567	3.335	12.394
Dbp	0.179	0.060	0.775	0.779	0.230	0.566	0.450	0.288	0.307	0.503	0.980	0.745	0.488	0.082	0.494	1.478
Bgh	n.n.	0.129	4.003	4.072	1.058	3.198	1.856	1.609	1.376	2.101	5.562	3.910	3.120	0.552	2.755	9.252
Ind	0.680	0.103	3.953	4.210	0.841	2.648	2.934	1.596	1.466	1.910	7.302	5.670	4.302	0.643	3.127	11.802
Summe	7.824	1.280	40.131	44.202	15.030	36.036	21.165	16.460	14.131	33.037	89.687	73.383	42.121	8.513	42.472	240.48

Tabelle A 27: PAH RaPID Assay, Laboruntersuchung Sanierungsgelände München, Methanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Nap	0.077	0.047	0.059	0.091	0.069	0.120	0.087	0.080	0.049	0.029	0.248	n.n.	0.177	0.130	0.384	0.589
Ace	0.046	0.039	0.086	0.098	0.104	0.097	n.n.	0.040	0.045	0.096	n.n.	0.687	0.111	0.109	0.086	0.116
Flu	0.051	0.048	0.118	0.134	0.114	0.094	0.062	0.056	0.077	0.113	0.359	0.735	0.065	0.134	0.162	0.373
Phe	0.290	0.127	0.471	0.953	0.494	0.758	0.229	0.226	0.423	0.368	1.808	6.918	0.277	0.789	1.233	2.484
Ant	0.112	0.005	0.211	0.239	0.150	0.272	0.060	0.135	0.097	0.153	1.862	2.861	0.151	0.313	0.593	0.995
Fla	1.828	0.149	1.815	2.260	0.958	2.014	0.735	1.250	1.213	4.782	13.461	12.177	0.876	1.555	4.598	5.024
Pyr	1.394	0.169	1.923	2.438	0.993	2.118	0.766	1.270	1.212	4.040	11.624	9.445	0.812	1.347	4.525	4.256
Baa	0.799	0.103	1.105	1.291	0.570	1.126	0.450	0.780	0.701	2.386	6.360	5.926	0.425	0.771	2.426	2.315
Cry	0.750	0.091	1.038	1.234	0.521	1.019	0.405	0.667	0.607	1.726	5.072	5.811	0.366	0.713	1.878	1.754
Bbf	0.653	0.098	1.459	1.529	0.521	1.121	0.490	0.857	0.804	1.851	4.789	4.452	0.347	0.692	1.923	1.744
Bkf	0.353	0.070	0.777	0.841	0.304	0.653	0.277	0.441	0.422	0.983	2.919	2.333	0.198	0.369	1.109	1.006
Bap	0.589	0.101	1.249	1.371	0.480	1.180	0.451	0.787	0.722	1.615	5.744	4.289	0.362	0.710	1.995	1.820
Dba	0.125	0.048	0.262	0.276	0.118	0.230	0.119	0.132	0.127	0.261	0.663	0.605	0.045	0.093	0.293	0.262
Bgh	0.495	0.109	1.233	1.243	0.445	1.011	0.390	0.720	0.648	1.184	3.448	2.898	0.249	0.534	1.445	1.199
Ind	0.391	0.080	1.178	1.103	0.439	0.847	0.347	0.697	0.824	1.171	5.508	4.012	0.366	0.633	1.305	1.737
Summe	7.953	1.284	12.982	15.100	6.279	12.661	4.867	8.141	7.970	20.758	63.865	63.149	4.829	8.890	23.954	25.673

Tabelle A 28: DTech PAH Test, Laboruntersuchung Sanierungsgebiete München, Referenzwerte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.050	0.586	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.257	n.n.	0.844
Ace	n.n.	n.n.	0.068	0.084	0.197	1.145	n.n.	0.063	0.052	0.277	n.n.	1.304	0.015	0.092	n.n.	0.170
Flu	0.093	n.n.	0.111	0.162	0.252	0.747	0.102	0.070	0.064	0.270	0.522	1.181	0.039	0.120	0.463	0.786
Phe	2.478	0.026	0.960	1.588	2.064	13.974	0.706	0.434	0.381	4.656	2.923	12.538	0.401	1.010	4.149	6.219
Ant	1.014	0.004	0.332	0.381	0.597	3.807	0.187	0.149	0.087	0.887	2.285	3.946	0.110	0.323	1.596	2.754
Fla	15.277	0.067	2.722	3.683	3.108	18.338	2.005	1.692	1.232	15.850	16.296	22.229	1.228	2.498	12.100	10.611
Pyr	9.941	0.065	2.649	3.548	2.216	15.403	1.618	1.376	1.053	11.063	14.683	16.256	1.343	2.139	11.655	9.602
Baa	6.568	0.040	1.415	1.878	0.922	5.972	0.904	0.714	0.519	3.551	7.684	11.594	0.741	1.285	6.401	4.986
Cry	6.760	0.041	1.851	2.047	0.976	6.671	1.269	0.679	0.546	2.972	5.857	10.238	0.568	1.267	5.325	3.773
Bbf	6.552	0.107	2.491	2.910	1.063	6.059	1.361	1.059	0.808	3.352	5.563	8.963	0.561	1.267	5.403	3.813
Bkf	2.892	0.023	1.089	1.326	0.543	3.312	0.679	0.495	0.390	1.543	3.541	4.665	0.307	0.688	3.265	2.295
Bap	7.164	0.052	2.697	3.383	1.273	6.236	1.670	1.111	0.829	3.450	6.572	8.108	0.303	1.096	6.141	4.336
Dbp	0.822	0.032	0.420	0.491	0.157	0.915	0.220	0.150	0.139	0.380	1.032	1.465	0.059	0.205	0.972	0.674
Bgh	3.953	0.056	2.134	2.361	0.862	6.091	1.231	0.938	0.780	2.160	4.554	6.483	0.428	1.327	4.558	3.234
Ind	5.191	0.083	2.723	3.291	1.057	5.558	1.559	1.137	0.984	2.416	5.723	7.159	0.402	1.488	5.589	3.922
Summe	68.706	0.597	21.663	27.133	15.336	94.812	13.510	10.068	7.863	52.827	77.235	116.13	6.505	15.061	67.617	58.019

Tabelle A 29: DTech PAH Test, Laboruntersuchung Sanierungsgebiete München, Isopropanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	0.018	0.131	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.051	0.085	n.n.	0.369
Ace	n.n.	n.n.	0.024	0.056	0.212	0.089	n.n.	0.020	0.029	0.128	n.n.	1.065	0.017	0.021	n.n.	0.057
Flu	0.024	n.n.	0.038	0.110	0.206	0.085	0.089	0.031	0.045	0.225	0.414	1.022	0.027	0.037	n.n.	0.349
Phe	0.177	0.062	0.277	1.077	1.766	1.199	0.431	0.210	0.280	2.011	2.364	10.808	0.206	0.290	2.240	2.351
Ant	0.063	0.002	0.143	0.348	0.620	0.370	0.135	0.089	0.081	0.558	2.153	3.653	0.101	0.122	1.079	1.081
Fla	0.847	0.092	1.359	2.431	2.586	2.402	1.111	1.025	0.805	8.458	15.279	17.986	0.570	0.785	6.828	4.695
Pyr	0.553	0.072	1.074	1.894	1.894	1.995	0.964	0.876	0.734	5.049	13.427	14.494	0.568	0.729	6.159	4.174
Baa	0.332	0.041	0.682	0.999	0.780	1.031	0.507	0.466	0.430	2.198	7.030	9.062	0.259	0.406	3.154	2.116
Cry	0.387	0.039	0.736	1.081	0.794	1.061	0.525	0.450	0.421	1.828	5.127	8.532	0.238	0.356	2.783	1.722
Bbf	0.499	0.050	1.159	1.561	0.817	1.361	0.739	0.685	0.654	2.069	5.046	6.775	0.220	0.360	2.535	1.686
Bkf	0.162	n.n.	0.491	0.689	0.398	0.616	0.339	0.305	0.295	0.894	3.204	3.538	0.121	0.193	1.538	0.989
Bap	0.390	0.052	1.343	1.744	1.003	1.679	0.839	0.804	0.767	2.105	5.915	6.460	0.224	0.356	2.839	1.855
Dbp	0.052	n.n.	n.n.	0.256	0.113	0.204	0.119	0.098	0.098	0.235	0.757	0.964	0.025	0.046	0.359	0.243
Bgh	0.185	0.040	0.646	0.888	0.587	0.870	0.521	0.453	0.449	0.888	3.887	4.581	0.186	0.304	2.049	1.373
Ind	0.312	n.n.	1.194	1.594	0.736	1.359	0.723	0.653	0.639	1.425	4.343	6.797	0.231	0.329	2.403	1.605
Summe	3.984	0.450	9.166	14.747	12.644	14.321	7.042	6.165	5.727	28.071	68.945	95.737	3.044	4.418	33.963	24.665

Tabelle A 30: Felduntersuchung HW I, Sanierungsgelände München, Referenzwerte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.082	n.n.	0.182	0.096	0.126	0.132
Ace	0.038	0.031	0.134	0.030	0.029	0.082	0.209	0.035	0.071	0.056
Flu	0.675	0.066	0.259	0.049	0.068	0.140	0.197	0.064	0.100	0.097
Phe	1.810	0.515	1.228	0.361	0.513	1.073	1.485	0.535	0.843	0.694
Ant	4.237	0.245	0.537	0.169	0.299	0.722	0.696	0.288	0.461	0.325
Fla	1.776	1.333	2.134	1.042	1.273	2.499	2.523	1.547	2.026	1.728
Pyr	1.589	1.213	1.962	0.951	1.130	2.215	2.114	1.383	1.812	1.503
Baa	0.720	0.667	0.970	0.489	0.612	1.126	1.041	0.721	0.927	0.793
Cry	0.621	0.547	0.919	0.393	0.466	1.134	0.971	0.713	0.853	0.725
Bbf	0.605	0.713	0.992	0.512	0.643	1.150	1.090	0.772	0.966	0.838
Bkf	0.331	0.363	0.500	0.265	0.320	0.575	0.547	0.392	0.489	0.419
Bap	0.586	0.646	0.958	0.478	0.584	1.231	1.163	0.857	1.086	0.916
Dbc	0.077	0.088	0.116	0.062	0.074	0.143	0.135	0.092	0.118	0.101
Bgh	0.503	0.583	0.828	0.428	0.528	0.994	0.935	0.667	0.863	0.727
Ind	0.543	0.756	0.975	0.605	0.643	1.155	1.218	0.897	1.064	0.955
Summe	14.111	7.767	12.512	5.833	7.263	14.239	14.507	9.059	11.805	10.009

Tabelle A 31: Felduntersuchung HW II, Sanierungsgelände München, Referenzwerte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	105.196	108.714	112.100	52.212	59.791	71.899	65.364	118.931	88.064	70.830
Ace	26.465	35.440	38.265	20.453	30.867	39.026	28.258	26.180	51.613	27.523
Flu	131.045	140.176	132.450	60.891	84.229	104.982	144.815	104.061	92.300	92.272
Phe	521.293	616.830	597.597	237.703	392.474	398.534	543.707	443.166	426.945	398.627
Ant	265.644	263.706	263.024	101.592	143.289	148.233	206.872	222.468	148.916	191.456
Fla	471.323	526.208	549.008	313.477	473.967	600.425	565.359	454.700	475.284	591.387
Pyr	345.432	378.754	380.588	220.826	319.235	389.295	385.061	313.392	295.433	400.557
Baa	133.100	145.102	150.670	85.718	125.658	136.964	143.671	118.321	106.759	148.226
Cry	105.348	113.238	116.743	64.232	90.495	105.838	109.158	93.486	83.271	130.247
Bbf	84.676	88.792	95.529	57.950	76.961	81.292	93.896	64.710	55.794	84.924
Bkf	40.102	43.658	44.967	24.291	34.295	37.134	44.070	35.537	30.092	42.301
Bap	76.088	83.422	92.198	51.120	67.949	70.749	90.982	75.519	63.023	80.653
Dbc	11.757	13.029	13.102	5.879	7.755	7.402	10.158	7.500	6.322	9.013
Bgh	47.974	52.702	52.558	26.448	36.038	40.352	52.962	41.954	33.731	47.033
Ind	55.251	74.377	61.454	32.799	42.205	53.299	68.765	51.587	42.444	54.851
Summe	2420.70	2684.15	2700.25	1355.59	1985.21	2285.42	2553.10	2171.51	1999.99	2369.90

Tabelle A 32: Ris^c Soil Test, Felduntersuchung HW I, Methanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	Methanolextrakte vor Ort										Methanolextrakte Wiederholung Labor				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Nap	n.n.	0.055	0.069	0.072	0.077	n.n.	n.n.	n.n.	0.075	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	0.020	0.027	0.024	0.016	0.031	0.020	0.034	0.019	0.021	0.023	0.024	n.n.	0.042	0.016	0.015
Flu	0.043	0.051	0.049	0.037	0.052	0.033	0.053	0.047	0.065	0.044	0.094	0.034	0.073	0.034	0.041
Phe	0.316	0.368	0.411	0.276	0.376	0.247	0.374	0.299	0.409	0.320	0.530	0.270	0.652	0.296	0.305
Ant	0.213	0.253	0.233	0.163	0.222	0.181	0.269	0.342	0.300	0.217	0.388	0.147	0.274	0.156	0.173
Fla	1.071	1.170	1.202	0.876	1.239	0.892	1.139	0.993	1.184	1.199	1.415	0.827	1.571	0.919	0.871
Pyr	1.010	1.086	1.118	0.832	1.153	0.840	1.032	0.923	1.077	1.114	1.285	0.773	1.358	0.853	0.772
Baa	0.528	0.577	0.567	0.447	0.626	0.456	0.544	0.496	0.561	0.600	0.678	0.417	0.725	0.470	0.425
Cry	0.513	0.462	0.523	0.412	0.585	0.415	0.510	0.464	0.511	0.572	0.509	0.313	0.513	0.346	0.317
Bbf	0.551	0.576	0.569	0.466	0.622	0.453	0.564	0.492	0.552	0.626	0.665	0.432	0.675	0.487	0.420
Bkf	0.279	0.302	0.289	0.238	0.320	0.236	0.283	0.258	0.285	0.317	0.335	0.219	0.336	0.248	0.217
Bap	0.542	0.579	0.547	0.464	0.607	0.464	0.549	0.500	0.550	0.597	0.626	0.416	0.626	0.474	0.404
Dbc	0.060	0.065	0.064	0.051	0.072	0.051	0.064	0.056	0.062	0.067	0.073	0.048	0.073	0.054	0.046
Bgh	0.461	0.491	0.466	0.394	0.515	0.383	0.455	0.414	0.458	0.506	0.502	0.342	0.512	0.383	0.334
Ind	0.492	0.538	0.596	0.461	0.619	0.426	0.490	0.450	0.474	0.579	0.547	0.419	0.560	0.485	0.381
Summe	6.100	6.601	6.725	5.205	7.116	5.094	6.360	5.753	6.583	6.779	7.672	4.657	7.992	5.218	4.719

Tabelle A 33: Ris^c Soil Test, Felduntersuchung HW II, Methanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	Methanolextrakte vor Ort										Methanolextrakte Wiederholung Labor				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Nap	25.94	43.70	36.78	23.78	52.37	38.92	28.70	15.10	22.76	27.14	47.15	38.27	47.76	47.15	22.79
Ace	15.45	23.28	20.86	14.22	21.62	20.89	16.88	12.90	15.88	17.45	28.72	18.10	27.93	24.55	15.49
Flu	39.19	54.33	46.26	32.03	53.01	45.14	40.81	29.77	37.13	40.61	60.18	47.96	63.53	65.96	39.95
Phe	141.53	210.40	178.71	135.02	203.53	169.92	157.54	116.46	141.27	158.81	248.54	191.78	260.10	263.30	162.81
Ant	49.05	64.91	57.85	39.38	64.50	55.28	51.20	36.97	48.04	53.31	81.95	69.64	90.97	89.39	57.56
Fla	176.39	227.52	210.33	158.68	232.19	169.73	174.95	140.28	170.57	185.87	288.70	208.36	266.58	291.25	196.65
Pyr	116.00	157.36	134.97	101.09	154.28	111.03	113.26	92.94	108.82	119.47	206.73	152.74	208.21	222.19	131.30
Baa	41.53	51.70	49.26	37.30	53.13	38.39	40.62	33.16	40.91	43.74	65.50	50.75	63.18	69.25	47.28
Cry	30.33	36.74	34.32	26.00	36.72	27.01	28.17	23.15	27.88	30.18	45.66	35.62	45.34	47.32	32.80
Bbf	23.04	27.82	26.94	21.69	28.23	21.66	23.03	20.30	20.67	23.32	32.91	27.05	32.66	34.15	26.96
Bkf	10.32	12.36	11.91	9.25	12.80	9.30	9.86	8.26	9.91	10.66	15.35	12.53	15.18	16.36	11.48
Bap	19.46	23.28	21.68	17.88	23.88	17.89	19.30	16.79	18.67	19.60	26.41	22.83	27.26	27.58	19.21
Dba	1.45	1.75	1.69	1.39	1.94	1.51	1.58	1.38	1.65	1.70	2.26	2.11	2.55	2.62	1.83
Bgh	8.41	9.64	9.39	7.71	9.90	7.72	7.99	6.94	8.07	8.58	11.38	10.44	12.11	12.44	9.13
Ind	11.79	13.53	12.92	9.70	13.81	9.19	10.04	7.91	9.43	10.95	18.57	13.31	15.72	17.24	11.76
Summe	709.87	958.31	853.85	635.14	961.91	743.56	723.93	562.32	681.66	751.39	1180.00	901.48	1179.08	1230.75	787.00

Tabelle A 34: PAH RaPID Assay, Felduntersuchung HW I, Methanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	Methanolextrakte vor Ort										Methanolextrakte Wiederholung Labor				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Nap	0.119	0.106	0.103	0.069	0.122	0.072	0.110	0.099	0.143	0.071	0.050	n.n.	0.024	0.070	0.123
Ace	0.065	0.048	0.058	0.048	0.065	0.066	0.077	0.067	0.097	0.065	0.025	0.042	0.032	0.043	0.055
Flu	0.104	0.132	0.083	0.119	0.078	0.093	0.108	0.091	0.138	0.081	0.051	0.138	0.070	0.056	0.088
Phe	0.620	0.844	0.460	0.717	0.473	0.492	0.636	0.508	1.115	0.450	0.344	1.286	0.568	0.308	0.633
Ant	0.422	0.491	0.365	0.708	0.287	0.383	0.572	0.263	0.426	0.346	0.179	1.051	0.267	0.219	0.354
Fla	1.544	1.887	1.257	2.031	1.425	1.434	1.830	1.353	2.813	1.323	1.039	6.588	1.587	0.885	1.567
Pyr	1.413	1.485	1.103	1.792	1.276	1.315	1.576	1.192	2.383	1.200	0.968	5.649	1.468	0.824	1.408
Baa	0.651	0.704	0.576	0.945	0.665	0.712	0.792	0.621	1.140	0.621	0.503	2.180	0.774	0.437	0.715
Cry	0.657	0.643	0.553	0.743	0.629	0.563	0.753	0.577	0.922	0.578	0.377	2.134	0.568	0.332	0.542
Bbf	0.633	0.575	0.588	0.914	0.690	0.728	0.765	0.631	0.984	0.619	0.520	1.256	0.729	0.456	0.695
Bkf	0.326	0.303	0.295	0.468	0.347	0.372	0.384	0.316	0.511	0.317	0.263	0.706	0.369	0.228	0.354
Bap	0.636	0.574	0.567	0.873	0.662	0.711	0.716	0.608	0.927	0.611	0.476	1.170	0.646	0.427	0.666
Dba	0.068	0.063	0.063	0.096	0.074	0.079	0.083	0.069	0.102	0.071	0.060	0.120	0.078	0.051	0.077
Bgh	0.514	0.463	0.463	0.714	0.551	0.598	0.606	0.506	0.696	0.516	0.410	0.734	0.536	0.355	0.530
Ind	0.565	0.556	0.570	0.813	0.887	0.726	0.668	0.545	0.727	0.552	0.466	0.790	0.786	0.443	0.599
Summe	8.336	8.873	7.105	11.051	8.230	8.342	9.678	7.446	13.124	7.421	5.732	23.845	8.502	5.134	8.406

Tabelle A 35: PAH RaPID Assay, Felduntersuchung HW II, Methanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	Methanolextrakte vor Ort										Methanolextrakte Wiederholung Labor				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Nap	36.01	43.85	31.31	64.68	45.96	95.58	51.91	40.52	44.89	52.62	48.74	26.86	9.11	37.99	67.02
Ace	20.39	19.91	19.99	19.95	17.91	21.86	24.43	21.64	13.36	25.61	26.91	15.41	16.49	23.65	20.57
Flu	50.70	51.08	49.74	62.48	50.74	66.43	61.85	54.35	42.08	66.30	85.38	36.58	36.06	52.06	57.21
Phe	193.11	199.96	192.89	242.98	195.73	255.00	243.55	223.52	169.74	261.03	301.41	131.98	133.18	196.65	201.66
Ant	65.35	64.17	65.40	81.85	68.32	81.53	76.01	76.58	60.51	84.77	111.36	40.44	43.30	58.96	65.49
Fla	226.89	230.67	225.05	243.60	214.91	244.98	257.85	235.66	170.20	281.94	342.88	149.36	156.00	201.18	207.24
Pyr	155.55	160.43	159.71	176.56	147.38	179.91	180.51	170.18	114.92	197.66	237.56	101.55	102.57	135.23	133.66
Baa	53.03	54.83	53.07	57.48	50.85	57.67	58.34	55.93	41.26	64.93	76.05	34.17	35.26	44.68	44.59
Cry	37.48	37.03	36.42	39.03	34.88	38.72	38.47	37.62	28.21	44.63	52.60	22.27	23.53	30.21	30.07
Bbf	26.69	26.90	26.50	29.99	25.71	29.23	28.95	29.16	22.71	29.51	34.82	18.85	16.91	20.25	22.95
Bkf	12.56	12.74	12.57	13.47	12.08	13.45	13.34	13.20	10.19	14.88	16.45	7.81	8.11	10.07	9.95
Bap	22.44	21.37	21.68	24.51	21.76	23.73	22.48	22.90	18.34	24.81	28.84	14.55	13.32	17.73	16.56
Dba	1.92	1.90	1.95	2.12	1.85	2.05	1.91	2.00	1.63	2.12	2.40	1.20	1.15	1.51	1.48
Bgh	9.33	9.24	9.40	10.21	9.20	10.03	9.48	9.78	8.54	10.82	11.14	5.60	5.88	7.08	7.07
Ind	12.39	11.00	11.79	11.89	10.18	11.84	11.04	11.23	10.03	12.19	12.80	7.75	8.24	8.28	9.38
Summe	923.84	945.09	917.48	1080.79	907.45	1132.01	1080.13	1004.28	756.61	1173.82	1389.33	614.37	609.11	845.53	894.90

Tabelle A 36: D-Tech PAH Test, Felduntersuchung HW I, Isopropanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	Isopropanolextrakte vor Ort										Isopropanolextrakte Wiederholung Labor				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Nap	0.074	0.076	n.n.	0.078	0.081	0.077	0.091	n.n.	0.079	0.047	n.n.	0.070	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	0.022	0.021	0.011	0.015	0.026	0.022	0.047	0.014	0.029	0.025	0.024	0.025	0.062	0.024	0.127
Flu	0.053	0.045	0.024	0.031	0.047	0.067	0.065	0.032	0.057	0.051	0.070	0.050	0.144	0.056	0.098
Phe	0.374	0.322	0.207	0.262	0.315	0.439	0.508	0.249	0.389	0.342	0.474	0.357	1.136	0.420	0.792
Ant	0.265	0.193	0.169	0.206	0.218	0.268	0.281	0.151	0.222	0.178	0.259	0.207	0.577	0.369	0.316
Fla	1.051	0.965	0.898	0.823	1.009	1.135	1.283	0.790	1.336	0.990	1.230	1.017	2.216	1.348	1.610
Pyr	0.947	0.881	0.506	0.823	0.953	1.012	1.171	0.753	1.238	0.926	1.111	0.932	1.917	1.258	1.543
Baa	0.483	0.454	0.261	0.431	0.499	0.543	0.576	0.388	0.657	0.489	0.580	0.496	0.933	0.667	0.733
Cry	0.478	0.442	0.225	0.359	0.428	0.426	0.580	0.319	0.505	0.461	0.447	0.382	0.851	0.521	0.696
Bbf	0.509	0.457	0.268	0.455	0.535	0.495	0.588	0.415	0.667	0.499	0.577	0.523	0.944	0.685	0.731
Bkf	0.258	0.237	0.136	0.235	0.276	0.264	0.302	0.216	0.328	0.265	0.297	0.266	0.474	0.355	0.368
Bap	0.496	0.464	0.269	0.467	0.540	0.519	0.598	0.429	0.626	0.526	0.548	0.498	0.887	0.675	0.736
Dba	0.061	0.054	0.031	0.054	0.062	0.055	0.067	0.047	0.071	0.059	0.071	0.061	0.114	0.086	0.087
Bgh	0.422	0.391	0.233	0.396	0.464	0.425	0.499	0.371	0.535	0.448	0.461	0.424	0.737	0.569	0.632
Ind	0.454	0.465	0.271	0.472	0.525	0.457	0.554	0.406	0.554	0.536	0.505	0.528	0.854	0.716	0.738
Summe	5.948	5.468	3.151	5.183	5.976	6.205	7.211	4.581	7.292	5.842	6.655	5.836	11.847	7.748	9.206

Tabelle A 37: DTech PAH Test, Felduntersuchung HW II, Isopropanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	Isopropanolextrakte vor Ort										Isopropanolextrakte Wiederholung Labor				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Nap	54.94	39.79	76.35	29.19	54.90	60.38	51.04	44.86	52.11	91.29	46.85	32.83	28.97	24.80	23.33
Ace	28.09	21.80	28.42	20.71	18.15	19.04	17.96	15.99	17.68	21.52	23.74	16.05	16.22	16.40	16.42
Flu	81.96	57.14	109.83	47.50	61.09	58.99	59.01	48.93	53.65	66.98	66.43	45.67	47.27	47.98	43.12
Phe	313.74	222.19	382.03	190.33	235.02	221.62	228.90	192.66	213.79	255.69	255.42	178.35	179.19	178.81	166.73
Ant	149.90	89.10	185.02	72.38	99.80	99.12	103.93	87.95	81.20	101.51	105.99	71.28	71.54	79.20	66.93
Fla	352.82	251.77	381.88	239.71	261.10	251.43	237.19	213.65	237.64	313.21	303.04	199.37	225.46	236.43	219.67
Pyr	185.23	173.81	277.83	176.13	174.40	171.09	160.31	152.87	163.78	218.62	220.58	136.05	153.16	165.46	155.32
Baa	88.63	60.92	95.17	59.20	60.94	62.61	58.61	54.88	57.74	76.69	75.84	50.39	56.49	58.54	55.72
Cry	66.07	44.65	69.86	42.78	43.41	46.18	43.18	41.46	42.98	53.93	54.94	36.62	40.11	41.39	39.20
Bbf	46.52	33.34	50.67	34.04	30.15	36.08	33.56	30.90	32.25	41.56	41.97	26.32	30.12	32.26	30.17
Bkf	23.51	15.73	24.72	15.15	16.31	16.76	15.87	14.81	14.96	19.50	19.76	13.41	14.79	14.90	14.55
Bap	44.59	31.61	47.25	29.20	32.18	33.09	31.33	29.02	29.80	36.88	37.45	24.70	26.63	26.92	26.81
Dba	3.94	2.68	3.94	2.43	2.76	2.85	2.71	2.56	2.54	3.17	3.32	2.32	2.50	2.50	2.37
Bgh	22.13	14.55	22.26	13.68	15.99	15.84	15.44	14.32	14.00	17.09	17.94	12.37	13.34	12.90	12.79
Ind	27.58	21.03	28.37	18.58	19.14	18.75	21.40	19.87	18.36	23.15	20.99	16.31	16.42	14.81	14.91
Summe	1489.66	1080.11	1783.60	991.00	1125.35	1113.82	1080.45	964.73	1032.46	1340.81	1294.25	862.04	922.21	953.29	888.03

Tabelle A 38: Sanierungsgelände Stadtallendorf, Referenzwerte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.027	0.007	0.063
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.053
Phe	0.030	0.099	0.004	0.006	0.003	0.019	0.006	0.104	0.069	0.518
Ant	0.006	0.027	n.n.	n.n.	n.n.	0.007	n.n.	0.028	0.016	0.122
Fla	0.043	0.184	n.n.	n.n.	n.n.	0.035	0.013	0.261	0.206	1.497
Pyr	0.033	0.142	0.005	0.006	0.005	0.030	0.009	0.227	0.212	1.364
Baa	0.019	0.049	n.n.	0.005	n.n.	0.018	0.006	0.171	0.092	0.751
Cry	0.019	0.046	0.004	0.005	0.004	0.016	0.006	0.144	0.089	0.652
Bbf	0.022	0.045	0.006	n.n.	n.n.	0.015	0.006	0.147	0.149	0.903
Bkf	0.010	0.025	0.003	0.003	n.n.	0.009	0.004	0.076	0.060	0.413
Bap	0.028	0.057	0.010	0.011	0.009	0.023	0.012	0.188	0.126	0.973
Dbf	n.n.	0.008	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.024	0.020	0.110
Bgh	0.018	0.043	n.n.	n.n.	n.n.	0.014	n.n.	0.119	0.104	0.643
Ind	0.020	0.035	n.n.	n.n.	n.n.	0.014	n.n.	0.125	0.095	0.623
Summe	0.249	0.759	0.032	0.036	0.020	0.199	0.062	1.639	1.245	8.687

Tabelle A 38: Sanierungsgelände Stadtallendorf, Referenzwerte HPLC [ppm] (Fortsetzung)

Probe	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	0.040	n.n.	n.n.	0.378	n.n.	0.015	n.n.	n.n.	4.104	0.400
Flu	0.033	n.n.	n.n.	0.411	n.n.	0.021	n.n.	n.n.	5.105	0.532
Phe	0.412	0.017	1.126	5.898	0.080	0.337	0.033	0.046	50.644	5.851
Ant	0.141	0.004	0.458	2.080	0.029	0.128	0.011	0.008	20.676	2.306
Fla	1.214	0.039	2.468	11.154	0.156	0.720	0.128	0.087	51.208	10.263
Pyr	1.126	0.031	3.342	7.333	0.130	0.828	0.117	0.077	39.380	8.725
Baa	0.733	0.018	1.314	3.338	0.073	0.324	0.067	0.042	17.473	5.348
Cry	0.653	0.016	1.169	2.778	0.057	0.237	0.058	0.036	13.320	3.212
Bbf	0.811	0.020	2.341	2.522	0.058	0.225	0.070	0.040	10.950	2.985
Bkf	0.398	0.010	0.840	1.647	0.033	0.131	0.034	0.020	6.411	1.975
Bap	0.959	0.023	4.297	4.245	0.074	0.445	0.075	0.043	19.871	4.376
Dbf	0.133	n.n.	n.n.	0.439	0.010	0.037	0.013	0.007	2.291	0.521
Bgh	0.750	0.015	4.130	3.414	0.050	0.328	0.063	0.032	9.660	2.933
Ind	0.715	n.n.	1.773	2.561	0.040	0.204	0.059	0.034	11.769	3.529
Summe	8.119	0.193	23.258	48.198	0.791	3.980	0.730	0.471	262.863	52.955

Tabelle A 39: Sanierungsgelände Stadtallendorf, Ris^c Soil Test/PAH RaPID Assay, Methanolextrakte HPLC [ppm]

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.048
Flu	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.047
Phe	0.069	0.041	0.008	0.006	n.n.	0.007	0.005	0.009	0.060	0.372
Ant	0.036	0.014	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.018	0.071
Fla	0.053	0.102	n.n.	n.n.	n.n.	0.031	n.n.	n.n.	0.235	0.898
Pyr	0.041	0.141	0.009	0.007	0.007	0.030	0.006	0.021	0.225	0.791
Baa	0.024	0.029	n.n.	n.n.	n.n.	0.022	n.n.	0.019	0.115	0.403
Cry	0.021	0.027	0.009	0.007	0.006	0.017	n.n.	0.016	0.090	0.368
Bbf	0.017	0.026	n.n.	n.n.	n.n.	0.016	n.n.	0.021	0.156	0.564
Bkf	0.011	0.017	0.008	n.n.	n.n.	0.011	n.n.	0.010	0.067	0.231
Bap	0.032	0.045	0.028	0.021	n.n.	0.031	n.n.	0.030	0.129	0.501
Dbn	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.022	0.068
Bgh	n.n.	0.025	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.084	0.293
Ind	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.091	0.280
Summe	0.303	0.468	0.062	0.040	0.013	0.165	0.011	0.126	1.293	4.935

Tabelle A 39: Sanierungsgelände Stadtallendorf, Risc Soil Test/PAH RaPID Assay, Methanolextrakte HPLC [ppm] (Fortsetzung)

Probe	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Nap	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ace	0.021	n.n.	0.030	0.173	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.132	0.092
Flu	0.023	n.n.	0.034	0.204	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.168	0.104
Phe	0.220	0.180	0.285	2.363	0.040	0.025	0.044	0.081	2.182	1.325
Ant	0.075	0.050	0.100	0.975	0.016	0.010	0.014	0.022	0.971	0.614
Fla	0.601	0.295	0.389	4.288	0.073	0.070	0.080	0.094	3.414	3.392
Pyr	0.524	0.235	0.305	3.557	0.065	0.061	0.071	0.077	3.403	3.016
Baa	0.336	0.148	0.168	1.868	0.033	0.046	0.041	0.036	1.511	1.576
Cry	0.262	0.131	0.137	1.419	0.026	0.042	0.035	0.033	1.104	1.168
Bbf	0.354	0.122	0.124	1.408	0.025	0.048	0.043	0.031	1.080	1.185
Bkf	0.170	0.065	0.068	0.769	0.014	0.023	0.021	0.017	0.612	0.653
Bap	0.378	0.141	0.151	1.968	0.056	0.057	0.056	0.048	1.543	1.670
Dbn	0.065	0.023	0.020	0.238	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.191	0.208
Bgh	0.268	0.082	0.094	1.334	0.029	0.041	0.040	0.028	1.019	0.999
Ind	0.261	0.091	0.103	1.070	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.881	0.995
Summe	3.559	1.564	2.010	21.635	0.378	0.423	0.446	0.467	18.211	16.995

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Konstanze Ebert
Geburtsdatum: 29. Mai 1969
Geburtsort: Leipzig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1975 - 1985 Besuch der Allgemeinbildenden Polytechnischen
Oberschule in Leipzig
1985 - 1988 Abitur und Ausbildung zur Facharbeiterin für chemische
Produktion an der Betriebsberufsschule der Filmfabrik
Wolfen

Berufsausübung

Juni - Sept. 1988 Facharbeiterin im Chemischen Werk Miltitz

Studium/Promotion

1988 - 1989 Studium der Chemie an der MLU Halle-Wittenberg
1989 - 1995 Studium der Chemie an der LMU München
April - Nov. 1995 Diplomarbeit am Institut für Ökologische Chemie des
GSF-Forschungszentrums Neuherberg GmbH
(Thema: „Bestimmung sehr leicht flüchtiger Kohlen-
wasserstoffe in verschiedenen belasteten Gebieten“)
Nov. 1995 Diplom-Prüfung
1996 - 1999 Promotion am Lehrstuhl für Ökologische Chemie und
Umweltanalytik der Technischen Universität München