

# Versuche zur Probenahme und Analytik von PCB in Grubenwasser

**RAG Aktiengesellschaft  
Shamrockring 1  
44623 Herne**

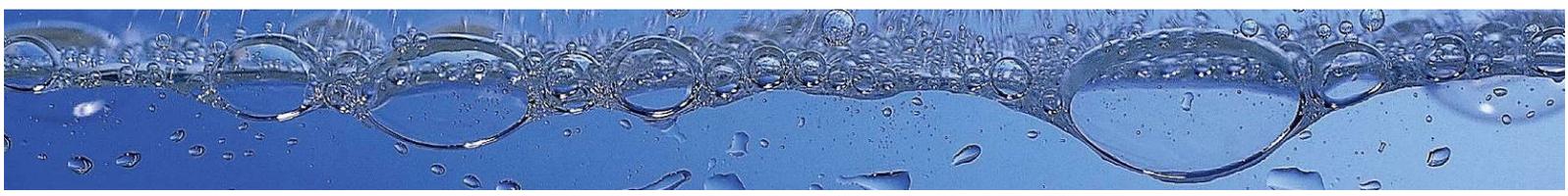
Bericht zum Angebot Nr. 10087/2018

Oktober 2018

---

**Auftrag: RAG Aktiengesellschaft**

**Joachim Löchte**



## Bearbeitung

**IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser  
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH**  
Moritzstraße 26  
45476 Mülheim an der Ruhr

[www.iww-online.de](http://www.iww-online.de)

Dr. Dieter Stetter  
Telefon: 0208 40303-240  
[d.stetter@iww-online.de](mailto:d.stetter@iww-online.de)

Dr. Peter Balsaa  
Telefon: 0208 40303-221  
[p.balsaa@iww-online.de](mailto:p.balsaa@iww-online.de)

## **RAG Aktiengesellschaft**

Shamrockring 1  
44623 Herne

Joachim Löchte  
Telefon: +49(2323)15-3270  
e-mail: [Joachim.Loechte@rag.de](mailto:Joachim.Loechte@rag.de)

Bearbeitungszeitraum: Juni – Oktober 2018

## Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht enthält

- die Methodenbeschreibung zur Analytik von PCB<sub>gesamt</sub> (gelöster und partikulär gebundener Anteil) einschließlich der Probenahme,
- die Ergebnisse der orientierenden Versuche,
- Validierungsdaten (Linearität, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie Präzision und Richtigkeit) der problemorientiert entwickelten Methode zur PCB-Analytik a) von Grubenwässern und b) von weitgehend partikelfreien Wasserproben (z.B. Ablauf einer Filteranlage) mit einer Bestimmungsgrenze von 0,2 ng/L für die PCB-Einzelkongenere 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180,
- die Beschreibung des Einsatzes von 13C-markierten PCB-Standards für die Kalibrierung mittels interner Standards über das Gesamtverfahren,
- Ergebnisse zu den Qualitätsparametern Blindwert, Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit,
- Untersuchungsergebnisse zur Probenstabilität sowie
- Erkenntnisse zur möglichen Fehleranfälligkeit der Methode.

Im Rahmen des Projekts konnte ein robustes und sensitives Verfahren zur Bestimmung von acht PCB (PCB 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180) entwickelt werden, mit dem sowohl schwebstoffbelastete Grubenwässer als auch partikelfreie Wasserproben reproduzierbar analysiert werden können. Durch den Einsatz eines GC-MS/MS-Systems konnte die geforderte Bestimmungsgrenze von 0,2 ng/L für die Einzelkongenere selbst in den matrixbelasteten Wässern erreicht werden. Aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses wäre ein Nachweis auch noch deutlich darunter zu erbringen.

Es zeigte sich, dass die Anreicherung mittel Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung von n-Hexan die höchsten Wiederfindungsraten (> 90%) lieferte. Die in den Vorversuchen getesteten Festphasenmaterialien ergaben deutlich schlechtere Ergebnisse hinsichtlich der Wiederfindung und der Reproduzierbarkeit.

Die Ergebnisse der Mehrfachbestimmung von Grubenwässern von der Probenahmestelle Haus Aden lassen erkennen, dass die Proben sehr homogen sind und die eigentlich erwarteten Schwankungen bezüglich variierender Schwebstofffrachten während der Probenahme vernachlässigbar sind.

Durch den Einsatz von <sup>13</sup>C-markierten PCB-Standards vereinfachte sich das Verfahren hinsichtlich der Auswertung deutlich. Die Verwendung eines Volumenstandards trug entscheidend dazu bei, dass die Probenextrakte stärker aufkonzentriert werden konnten und somit das Verfahren die angestrebte Sensitivität erreichte.

Die Linearität im Arbeitsbereich (0,2 ng/L bis 20 ng/L) ist gegeben. Blindwerte waren nicht nachweisbar. Die übrigen Validierungsdaten wie Präzision, Richtigkeit sowie Messunsicherheit liegen in dem für organische Spurstoffe zu erwartenden Bereich.

Hinsichtlich der Probenstabilität wird in der DIN 38407-37 angemerkt, dass innerhalb von drei Tagen mit Minderbefunden von > 20% zu rechnen ist. Um dies zu prüfen, wurden mit dem Grubenwasser von Haus Aden zusätzliche Experimente durchgeführt. Angestrebt wird die Extraktion der Proben mittels n-Hexan sehr zeitnah (< 4h) nach der Probenahme im Labor. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den von Proben, die sieben Tagen im Kühlschrank bei 4-8 °C gelagert wurden, ergab Verluste von mehr als 20%. Da eine Extraktion innerhalb von 4 h nach der Probenahme nicht immer sicherzustellen ist, wurden weitere Versuche mit den Realproben zur Probenstabilität durchgeführt. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Proben aus Ibbenbüren ohne Verluste über 48 h gekühlt gelagert werden können, ohne dass Extraktionsmittel zugegeben werden muss. Die Proben von Haus Aden sollten aufgrund der vorliegenden Ergebnisse unbedingt noch vor Ort mit ISTD und Hexan dotiert und vorextrahiert werden, um repräsentative und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Als Fazit ist festzuhalten, dass das angestrebte Ziel, ein Verfahren zum Nachweis von acht PCB zu entwickeln, erfolgreich war. Die erarbeitete Methode kann zur Bestimmung der acht PCB (PCB 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180) sowohl für schwebstoffbelastete Grubenwässer als auch für partikelfreie Wasserproben im Konzentrationsbereich von 0,2 ng/L bis 20 ng/L eingesetzt werden. Die Rahmenbedingungen der Probenahme, zur Probenbehandlung und zum Probentransport konnten geklärt werden.

Die Konzentration an partikelgebundenem PCB ( $\text{PCB}_{\text{geb.}}$ ) ergibt sich dann aus der Differenz zwischen der Gesamt-Konzentration an PCB ( $\text{PCB}_{\text{ges.}}$ ) und der Konzentration an gelöstem PCB ( $\text{PCB}_{\text{gel.}}$ ). Die Konzentration an  $\text{PCB}_{\text{gel.}}$  wird aus einer Wasserprobe bestimmt, die durch eine direkte anaerobe vor-Ort-Filtration mit  $0,45 \mu\text{m}$ -Cellulosenitratfiltern gewonnen wird.

Damit steht für die Bewertung der Pilotierungsversuche ein reproduzierbares Messverfahren zur Verfügung, um die Eliminationsleistung der Aufbereitungsanlage im Pilotmaßstab an den Standorten Ibbenbüren und Haus Aden beurteilen zu können.

i.V.

i.A.

Dr. Wolf Merkel

Dr. Dieter Stetter

Dr. Peter Balsaa

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser  
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorgaben und Ziele</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Versuche</b>	<b>1</b>
2.1	Messsysteme	2
2.2	Isotopen-markierte ISTD	4
2.3	Volumenstandard	5
2.4	Bezugslösungen	5
2.5	Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan	6
2.6	Festphasenanreicherung	8
<b>3</b>	<b>Probenahme</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Beschreibung der Verfahrenskennndaten</b>	<b>11</b>
4.1	Linearität	11
4.2	Wiederfindungsraten	16
4.3	Bestimmungsgrenzen (BG) und Nachweisgrenzen (NG)	17
4.4	Präzision und Richtigkeit	21
4.5	Blindwerte	22
4.6	Messunsicherheit (U)	22
4.7	Untersuchung von schwebstoffhaltigen Grubenwässern	24
4.8	Zusätzliche Untersuchungen an Realproben von Haus Aden und Ibbenbüren	28
<b>5</b>	<b>Probenstabilität</b>	<b>29</b>
5.1	Versuche zur Probenlagerung	30
5.2	Untersuchungen zur Stabilität mit Realproben von beiden Standorten	34
<b>6</b>	<b>Fehleranfälligkeit der Methode einschließlich Probenahme</b>	<b>39</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>40</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>41</b>
8.1	Messmethode GC-MSD	41
8.2	Darstellung der Massenspuren (Q1 und Q2) mit dem berechneten S/N	43
8.2.1	Q1-Übergänge mit S/N, c = 0,2 ng/L	43
8.2.2	Q2 Übergänge mit S/N, c = 0,2 ng/L	46
8.3	Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen	49
8.3.1	Grubenwasser Haus Aden	49
8.3.2	Ibbenbüren, Ablauf Klärteich	53

## 1 Vorgaben und Ziele

Ziel der vorliegenden Arbeit sollte die Erstellung einer robusten und sensitiven Methode zur Bestimmung der PCB-Einzelkongenere 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180 für a) partikulärbelastete Grubenwässer und für b) von weitgehend partikelfreien Wasserproben (Ablauf einer Filterablage) sein. Es wurde angestrebt in **einem** Anreicherungsschritt sowohl die PCB in der Wasserphase als auch die an den Schwebstoffen sorbierten PCB zu erfassen. Hinsichtlich der Empfindlichkeit wurde mit dem Auftraggeber vereinbart, dass mit dem Verfahren die Konzentration von 0,2 ng/L je Einzelkongener sicher bestimmbar ist. Damit würde diese Methode auch den Vorgaben der Oberflächengewässerverordnung [1] gerecht, in der für die PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 ein UQN-Wert 0,5 ng/L zu überprüfen wäre. Um die Praktikabilität hinsichtlich der Probenahme zu erhöhen, sollte das Probenvolumen auf 1 Liter begrenzt werden.

## 2 Versuche

Im Rahmen des Projekts wurden zwei Analysensysteme

- GC-MSD (GC 6890N, Agilent; Detektor MSD 5973, Agilent; Injektor KAS 3, Gerstel; Autosampler MPS2, Gerstel)
- GC-MS/MS (GC 2010Plus, Shimadzu; Detektor MS TQ 8030, Shimadzu; Injektor splitlos, isotherm, Shimadzu; Autosampler MPS, Gerstel)

und zwei unterschiedliche Anreicherungsverfahren

- Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan
- Festphasenanreicherung mit zwei unterschiedlichen Phasenmaterialien (ENV+, 0,2 g, 3 mL, Biotage; PolarPlus C18, 1 g, 6 mL, Avantor)

getestet.

## 2.1 Messsysteme

Zur Überprüfung welches Messsystem in der Lage sein würde unter optimalen Bedingungen die angestrebten Bestimmungsgrenzen (BG) von 0,2 ng/L zu erreichen, wurden Versuche mit zwei Messsystemen (s.o.) durchgeführt.

Eine sehr entscheidende Kenngröße hinsichtlich der optimalen Empfindlichkeit stellt das Injektionsvolumen dar. Durch Messung der aus käuflichen Stammlösungen hergestellten Bezugslösungen (Kalibrierlösungen) wurde die Sensitivität der zwei Messsysteme untersucht. Die Herstellung der verdünnten Bezugslösungen erfolgte unter der Annahme, dass das zu entwickelnde Verfahren mit einem Anreicherungsfaktor von 5000 hinreichend sensitiv sei. Die weitere Parameteroptimierung erfolgte in Anlehnung an die DIN38407-37 [2].

### **Ergebnisse**

Die beiden Systeme unterschieden sich im Injektionssystem und im Detektor. Hinsichtlich der chromatographischen Trennung wurden die gleichen Kapillarsäulen mit einem nahezu gleichen Ofenprogramm verwendet. Es zeigte sich bei dem GC-MSD, dass ein Injektionsvolumen von 1 bzw. 2 µl nicht ausreichend war, um die BG von 0,2 ng/L zu erreichen. Somit wurde mit der Large-Volume-Injektionstechnik gearbeitet, die mit dem im Gerät eingebauten Kaltaufgabesystem durchgeführt werden konnte. Hier zeigte es sich, dass erst bei einem Aufgabevolumen von 10 µL eine fast ausreichende Sensitivität gegeben war. Somit wurden mit diesem System keine weiteren Versuche durchgeführt. Die Angaben zu den Messbedingungen befinden sich im Anhang.

Um aber auch in matrix-/schwebstoffbelasteten Proben die nötige Empfindlichkeit zu erreichen, wurden weitere Versuche mit dem GC-MS/MS durchgeführt. Hier zeigte es sich, dass dieses Messsystem bei einem Injektionsvolumen von 2 µL die gewünschte Empfindlichkeit besaß.

Nachfolgend sind die genauen Angaben zu den GC-MS/MS-Messbedingungen zusammengestellt.

## Messmethode

<b>Gaschromatograph:</b>	GC-MS-TQ 8030, Shimadzu
<b><u>Säule:</u></b>	Phenomenex, ZB50, 30 m, 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
<b><u>Injektionsvolumen:</u></b>	2 µl
<b><u>Injektorprogramm:</u></b>	splitlos
<b>    Isotherm:</b>	265 °C
<b><u>Ofenprogramm:</u></b>	70 °C, Haltezeit 1 min, mit 10 °C/min auf 280 °C, Haltezeit 10 min

In Tabelle 1 sind die für die Bestimmung ausgewählten Massenübergänge sowohl für die nativen PCB als auch für die <sup>13</sup>C-markierten internen Standards einschließlich des Volumenstandards gelistet.

Tabelle 1. Zusammenstellung der substanzspezifischen Massenübergänge für die Quantifizierung/Berechnung Q1 und für die Qualifizierung (Q2 und Q3)

Parameter	Q1	Q2	Q3
PCB 10	222.00>152.10	224.00>152.10	
PCB 4	222.00>152.10	222.00>187.10	152.00>126.10
PCB 28	256.00>186.10	258.00>186.10	258.00>188.10
PCB 52	220.00>150.20	292.00>257.00	220.00>185.10
PCB 101	326.00>253.90	326.00>256.20	326.00>290.90
PCB 153	360.00>289.90	362.00>289.90	360.00>325.10
PCB 138	360.00>290.10	362.00>326.90	360.00>325.00
PCB 180	394.00>323.80	394.00>358.90	394.00>321.80
MBP 4 C13	199.00>164.10	234.00>164.10	234.00>199.10
MBP 28 C13	268.00>198.10	270.00>198.00	198.00>163.10
MBP 52 C13	302.00>232.00	232.00>162.10	304.00>234.00
MBP 101 C13	338.00>267.90	338.00>265.90	338.00>302.90
MBP 153 C13	372.00>301.80	374.00>301.90	372.00>299.70
MBP 138 C13	372.00>301.80	374.00>301.70	372.00>299.70
MBP 180 C13	406.00>335.80	408.00>335.80	408.00>337.80
F PCB 18	274.00>204.00	204.00>169.10	276.00>204.00

## 2.2 Isotopen-markierte ISTD

Vorgabe war es ein Verfahren zu etablieren, das mittels isotopenmarkierter Standards als ISTD-Methode über das Gesamtverfahren kalibriert werden sollte. Hierfür wurden für die PCB 4, 28, 52, 101, 138, 153 und 180 <sup>13</sup>C-markierte Standards (50 µg/mL, in Nonan) gekauft. Da es für PCB 10 keinen käuflichen <sup>13</sup>C-markierten Standard gab, erfolgte die Auswertung von PCB 10 mit dem markierten Standard des PCB 4 (<sup>13</sup>C-2,2'-Dichlorobiphenyl). Die <sup>13</sup>C-markierten PCB-Lösungen waren Standardlösungen von der Firma Wellington (s. Tabelle 2). Um eine Dotierung in der Wasserprobe durchführen zu können, wurden aus den käuflichen Lösungen Verdün-

nungen in Aceton hergestellt. Die Konzentration der ISTDs in der Wasserprobe betrug 1 ng/L je Einzelkomponente.

Tabelle 2: Verwendet <sup>13</sup>C-markierte PCB-Verbindungen der Firma Wellington

Kennung	PCB-Bezeichnung	Konzentration
MBP 4	13C12-2,2'-Dichlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 28	13C12-2,4,4'-Trichlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 52	13C12-2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 101	13C12-2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 138	13C12-2,2,3,4,4,5-Hexachlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 153	13C12-2,2,3,4,4,5-Hexachlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 180	13C12-2,2,3,4,4,5-Hexachlorobiphenyl	50 µg/mL

### 2.3 Volumenstandard

Aus den orientierenden Vorversuchen war bereits erkennbar, dass für die benötigte Sensitivität ein Anreicherungsfaktor von 5000 benötigt würde. D.h. das Endvolumen des organischen Extrakts würde dann ausgehend von 1000 mL Wasservolumen bei 200 µL liegen. Wenn ein organischer Extrakt auf ein Endvolumen von 200 µL aufkonzentriert werden soll, dann ist die exakte Bestimmung des Volumens nur durch die Normierung mittels eines sogenannten Volumenstandards möglich. Für die Normierung wurde ein fluoriertes PCB, 3-Fluoro-2,2',5-trichlorobiphenyl, 3-F-PCB-18, eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine käufliche Lösung von der Firma Chiron mit einer Konzentration 100 µg/mL in Isooctan. Dem auf ca. 200 µL eingeeengten Extrakt wurde 10 µL des Volumenstands (Konz. 5 ng/10 µL) zugesetzt.

### 2.4 Bezugslösungen

Zur Herstellung der Bezugslösungen wurden käufliche Stammlösungen der Einzelstoffe PCB 4 und PCB 10 sowie die PCB-Mischung PCB-Mix 7 von der Firma Neochema verwendet. Die Lösungen waren in Cyclohexan und hatten eine Konzentration von 10 µg/mL je Einzelstoff. Aus diesen Stammlösungen wurden Verdünnungen in n-Hexan hergestellt. Zum Dotieren der Wasserprobe wurden Verdünnungen in Aceton verwendet. Zur Überprüfung der Bezugslösungen wurde ein Kontrollstandard aus käuflichen Stammlösungen (PCB-Mix 6, PCB 4 und PCB 10, Konz. 10 µg/mL in Cyclohexan, Neochema) hergestellt. Beim Ansetzen der Kontrollprobe wurde darauf geachtet, dass die verwendeten Stammlösungen aus einem anderen Ansatz waren wie die der Stammlösungen, die für die Bezugslösungen genutzt wurden.

## 2.5 Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan

Zur Anreicherung der PCB aus Grubenwässern und aus partikelfreien Wasserproben wurde n-Hexan (Qualität zur Rückstandsanalyse, LGC) verwendet. Alle im Anreicherungsschritt verwendeten Glasgeräte wurden vor der Nutzung zusätzlich ebenfalls mit n-Hexan vorgespült. Die zur Probenahme verwendeten 1-Liter-Steilbrustflaschen wurden in der Laborspülmaschine mit einem alkalischen Tensid gereinigt und bei 70 °C getrocknet.

### Durchführung des Extraktionsschritts

Zu der mit exakt 1 Liter Probenwasser befüllten Flasche (die exakte Menge des zu untersuchenden Wassers wird gravimetrisch bestimmt) werden 100 µL des internen Standards dotiert, kräftig durchmischt und dann erfolgt die Zugabe von 20 mL n-Hexan. Um die Extraktion am Magnetrührer durchzuführen, wird ein Magnetrührstäbchen (zylindrisch, Länge 4 cm) in die Wasserprobe gegeben. Die Rührgeschwindigkeit muss so eingestellt sein, dass der sich bildende Flüssigkeitstrichter bis zum Flaschenboden reicht und somit eine vollständige Durchmischung des Wasser/Lösungsmittelgemisches sichergestellt ist (erkennbar an der Eintrübung der Wasserprobe). Nach 30 Minuten Extraktion wird die Probe verschlossen mindestens 5 Minuten stehengelassen, damit sich eine gute Phasentrennung ausbilden kann. Danach wird die n-Hexanphase mit blindwertfreiem Wasser unterschichtet und so in



---

den Flaschenhals verdrängt. Mithilfe einer Pasteurpipette werden dann 15 ml der organischen Phase in ein graduiertes Reagenzglas überführt. Der Extrakt wird anschließend im Stickstoffgasstrom auf ca. 200  $\mu\text{L}$  eingeeengt, im Anschluss erfolgte die Zugabe des Volumenstandards (10  $\mu\text{L}$ ). Der Extrakt wird am Vortexer durchmischt und dann in ein Probenvial überführt, um ihn gaschromatographisch zu untersuchen. Die aufbereiteten Extrakte können aber auch kühl und dunkel im Kühlschrank bei 4-8 °C mehrere Tage gelagert werden.

Mit der hier beschriebenen Anreicherungsprozedur wurden alle weiteren Versuche zur Erhebung der Kenndaten durchgeführt.

## **Ergebnisse**

Für die Validierungsuntersuchungen wurde ein hochreines Trinkwasser, das aus einem anthropogen unbelasteten Tiefengrundwasser gewonnen wird, genutzt, da es absolut keine PCB enthält (s. Blindwert). Die Wasserqualität ist so gut, dass auch keine Desinfektionsmaßnahmen notwendig sind.

Die Kalibrierung mit der direkten Bezugslösung, sieben Konzentrationslevel (0,2 ng/L bis 20 ng/L) ergab eine sehr gute Linearität mit  $R^2 > 0,99$ . Bei dem PCB 180 lag der oberste Kalibrierpunkt etwas zu niedrig, so dass bei der Validierung über das Gesamtverfahren nur der Konzentrationsbereich bis 10 ng/L berücksichtigt wurde. Aus den orientierenden Vorversuchen hatte sich im Übrigen bereits gezeigt, Befunde  $> 10$  ng/L waren in den Grubenwässern nicht zu erwarten. Für die Bestimmung der Wiederfindungsraten wurden aus den käuflichen Stammlösungen durch Verdünnung die benötigten Bezugslösungen in Aceton (Qualität zur Rückstandsanalyse, LGC) hergestellt. 200  $\mu$ l der jeweiligen Lösung wurden in die Wasserprobe (1 Liter) dotiert, durchmischt und im Anschluss wurde die Probe nach Zugabe des ISTDs und des Hexans aufgearbeitet. Die Wiederfindungsraten wurden an drei Konzentrationslevel 0,2 ng/L, 1 ng/L und 10 ng/L ermittelt, lagen im Bereich von 90 bis 130 % und waren damit sehr gut. Um noch sensitiver zu werden, wäre eine weitere Aufkonzentrierung des organischen Extrakts denkbar, es zeigte sich aber, dass dadurch Verluste bei PCB 4 und PCB 10 auftraten. Aus diesem Grund darf der Extrakt auch nicht bis zur Trockene eingeeengt werden.

## **Blindwert**

Zur Überprüfung des Verfahrensblindwerts wird ein PCB-freies Trinkwasser verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass der Extrakt dieses Wassers im Chromatogramm keine Signale an den für die Targetkomponenten erwarteten Retentionszeiten besaß.

## **2.6 Festphasenanreicherung**

In den orientierenden Vorversuchen wurde auch die Festphasenanreicherung an zwei unterschiedlichen Phasenmaterialien und Kartuscentypen getestet. Die Festphasenanreicherung wird als Extraktionsverfahren für organische Spurenstoffe be-

reits seit mehr als 30 Jahren erfolgreich eingesetzt. Problematisch wird es bei den Festphasen immer dann, wenn sich Partikel bzw. Schwebstoffe in der Wasserphase befinden. Dies führt in der Regel zur Verblockung des Materials und dadurch zu schlechten Wiederfindungsraten. Trotz dieser bekannten Risiken wurden Versuche mit den folgenden Festphasen a) ENV+, 0,2 g, 3 mL, Biotage und b) PolarPlus C18, 1 g, 6 mL, Avantor durchgeführt. Beide Materialien haben sich bisher bei der Anreicherung von chlorierten Pflanzenschutzmitteln hervorragend bewährt.

### **Durchführung des Extraktionsschritts**

Zu der mit exakt 1 Liter Probenwasser befüllten Flasche (die exakte Menge des zu untersuchenden Wassers wird gravimetrisch bestimmt) wurden 100 µL der Kalibrierlösung und 100 µL des internen Standards dotiert und kräftig durchmischt.

Vor der Anreicherung wurden die Kartuschen mit jeweils 3 x 2 mL Aceton konditioniert. Im Anschluss wurde die Wasserprobe mittels Unterdruck durch das Festphasenmaterial gesaugt, dabei wurde ein Volumenstrom von 1000 mL/h eingestellt. Die Trocknung der Kartuschen erfolgte im Stickstoffstrom für ca. 30 Minuten. Anschließend wurden die Kartuschen mit 5 x 2 mL Aceton extrahiert. Der Extrakt wurde anschließend im Stickstoffgasstrom auf ca. 200 µL eingeengt, dann erfolgte die Zugabe des Volumenstandards (10 µL). Der Extrakt wurde nochmals am Vortexer durchmischt und dann in ein Probenvial überführt, um ihn gaschromatographisch zu untersuchen. Die aufbereiteten Extrakte können kühl und dunkel im Kühlschrank bei 4-8 °C gelagert werden.

### **Ergebnisse**

Für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren wurde das hochreine Trinkwasser mit PCB-Konzentrationen von 0,2 ng/L bis 10 ng/L dotiert. Dabei zeigte es sich, dass nur für PCB 4, 10, 28 und 52 eine brauchbare Linearität besteht. Die Wiederfindungsraten lagen bei dem C18-Material zwischen 40 und 70% und bei dem ENV+ zwischen 25 und 55. Bei der Anreicherung des Grubenwassers von Haus Aden gab es erstaunlicherweise keine größeren Probleme hinsichtlich einer Verblockung des Materials. Die schlechten Wiederfindungsraten und die fehlende Linearität über das Ge-

samtverfahren bei PCB 101, 138, 153 und 180 führten dazu, dass die Festphasenanreicherung nicht weiter berücksichtigt wurde.

### 3 Probenahme

Für die Probenahme sind ausschließlich Glasflaschen (1-Liter Steilbrustflaschen) mit Glasschliffstopfen zu verwenden. Es hat sich gezeigt, dass ein Vorspülen der Probenflasche mit dem Probengut keinen Einfluss auf das Ergebnis hatte (s. Ergebnisse der Dreifachbestimmung des Grubenwassers Haus Aden PN 18.8.2018). Um trotzdem eine ggf. erfolgende Anreicherung von Schwebstoffen in der Probenflasche zu vermeiden, sollte die Flasche direkt im ersten Schritt bis zur 1-Litermarkierung befüllt werden. Es ist darauf zu achten, dass keine störenden Substanzen (z.B. Staubpartikel) in die Probe gelangen. Um Minderbefunde durch Sorption an der Glaswandung möglichst zu minimieren soll die Probenextraktion möglichst noch am Tag der Probenahme durchgeführt werden.

In weiteren Versuchen wird geprüft, ob die Extraktion der Probe auch nach 24 h bzw. 48 h durchgeführt werden kann, ohne dass es durch die Lagerdauer zu signifikanten Minderbefunden kommt.

## 4 Beschreibung der Verfahrenskenndaten

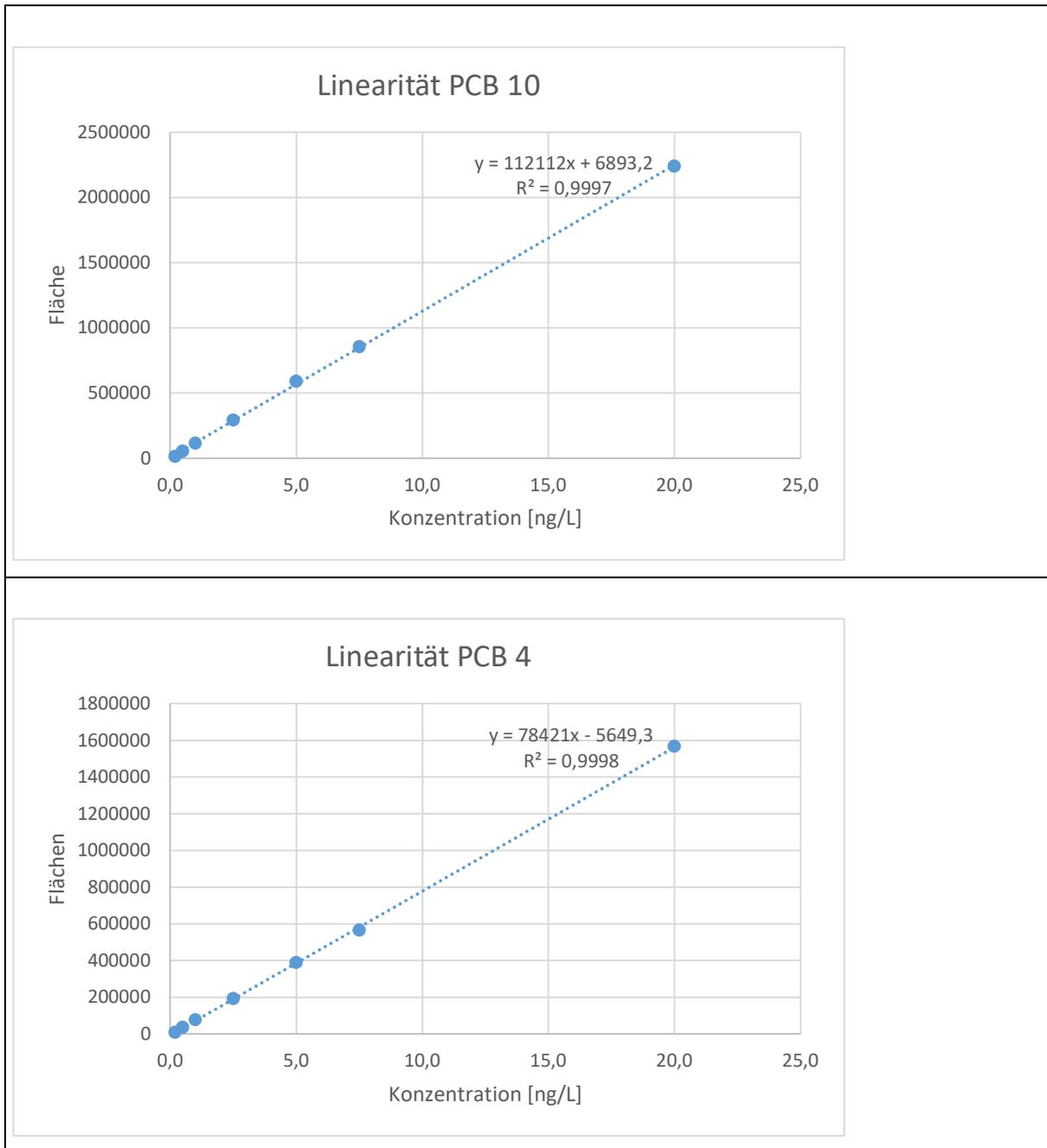
### 4.1 Linearität

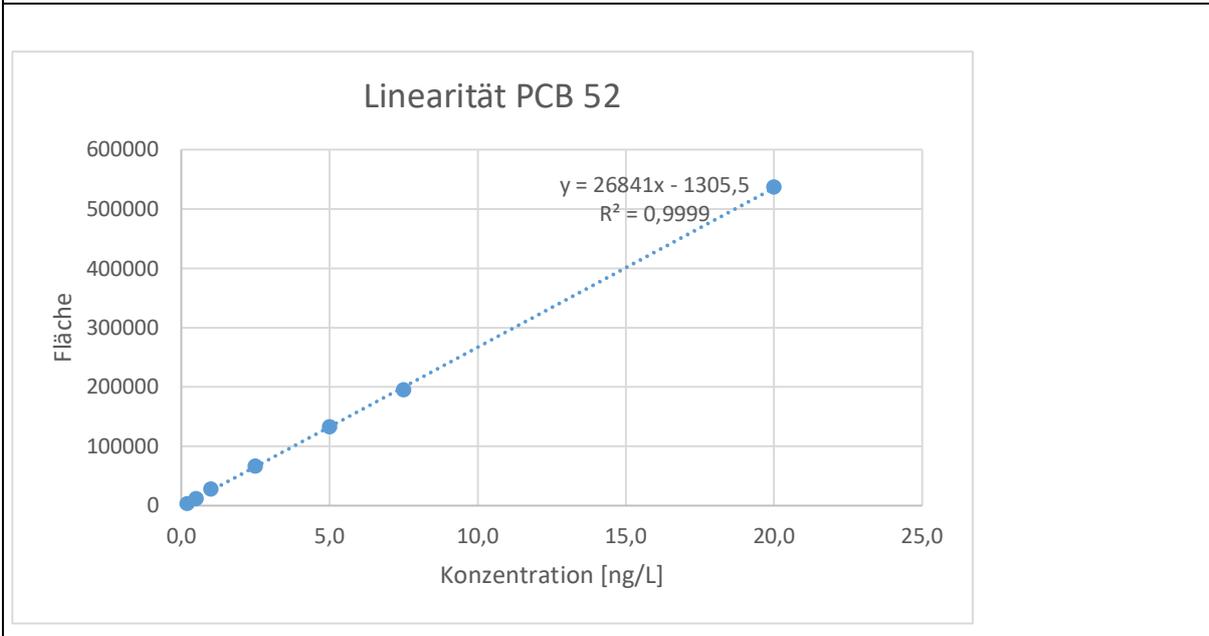
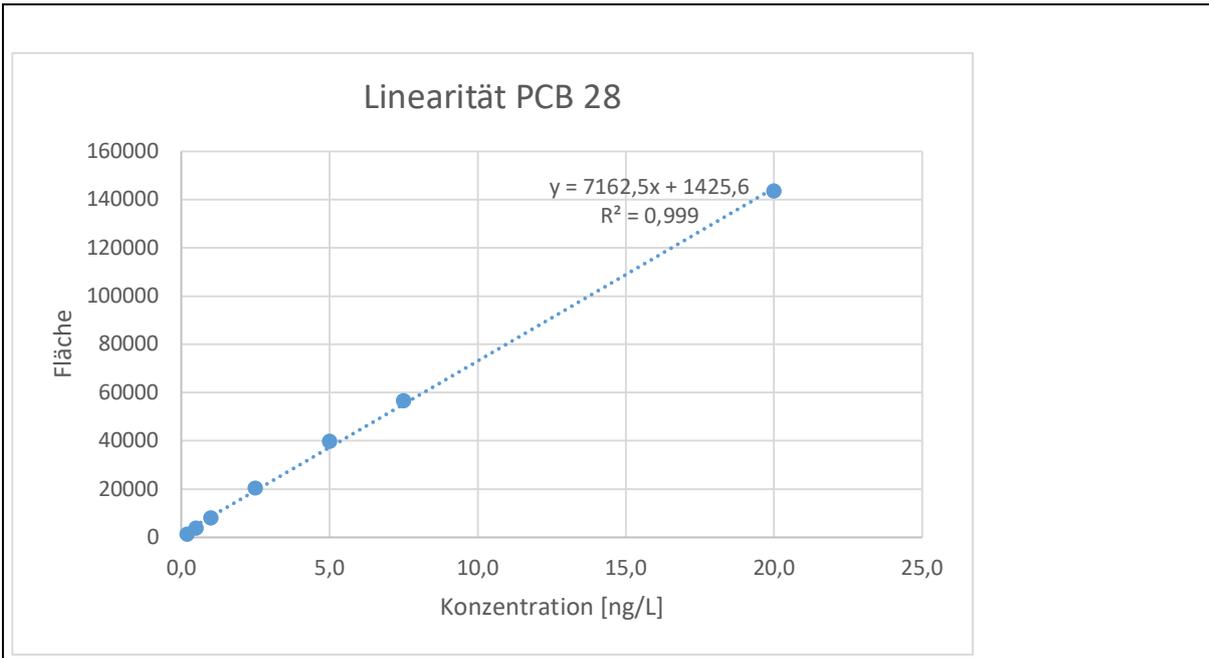
Die Linearität wurde mit sieben Konzentrationsniveaus im Bereich von 0,2 – 20,0 ng/L ermittelt. Es wurden die Geradengleichungen, das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ), Reststandardabweichung (residual SD) und rel. Verfahrensstandardabweichung ( $V_{x0}$ ) berechnet.

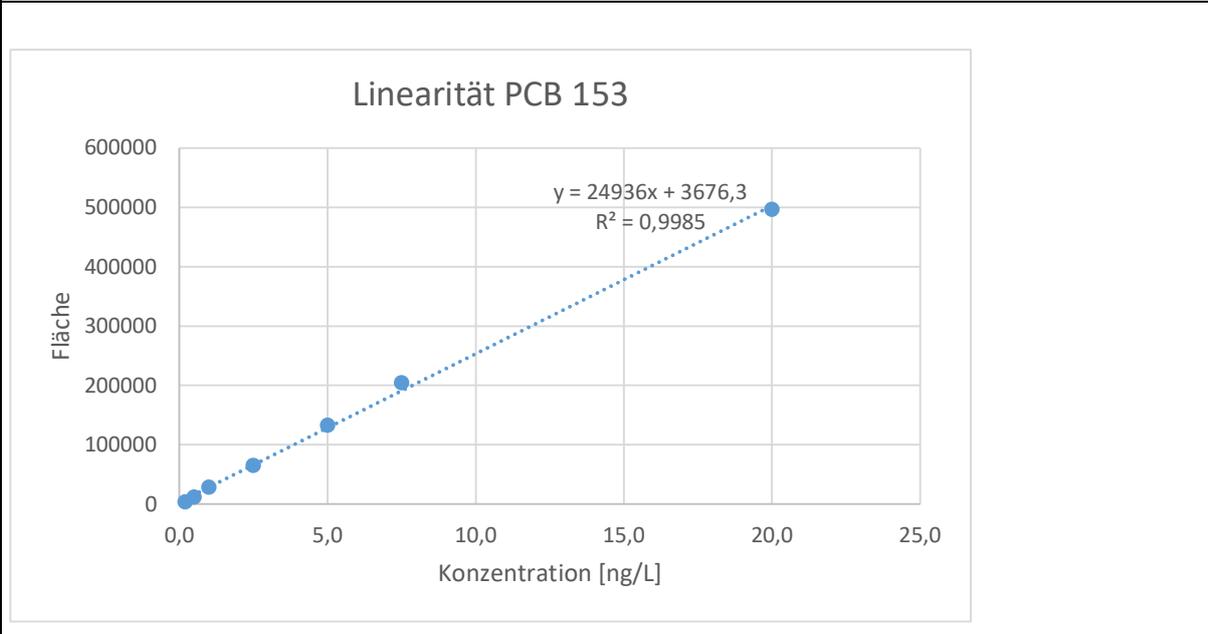
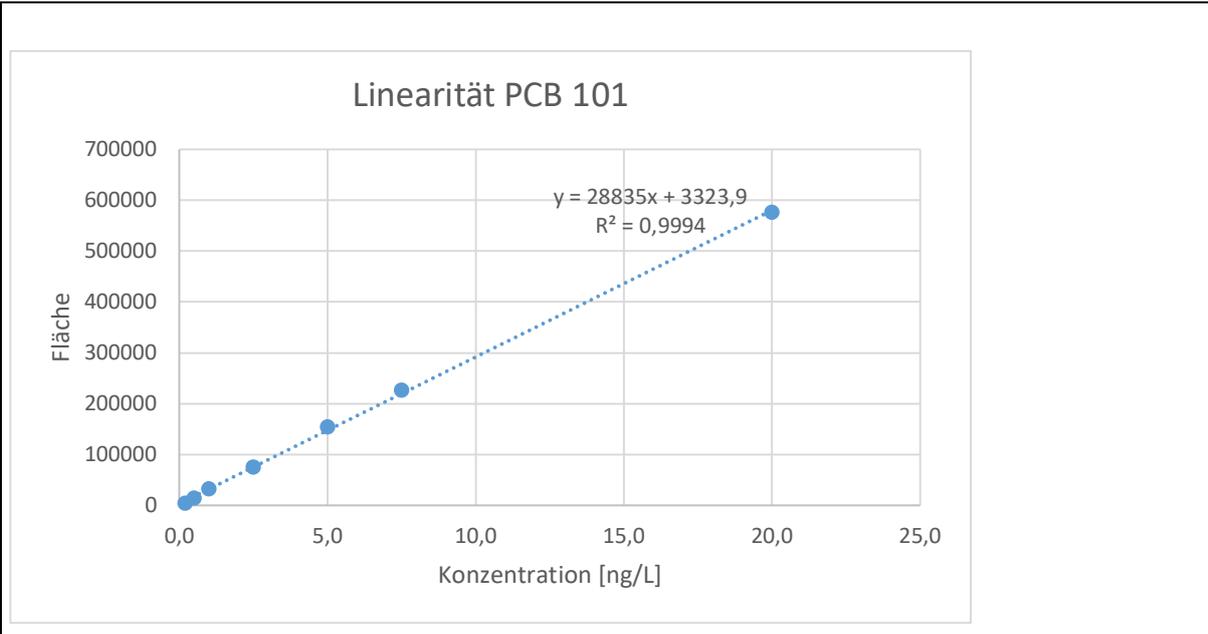
Tabelle 3: Verfahrenskenndaten zur Linearität

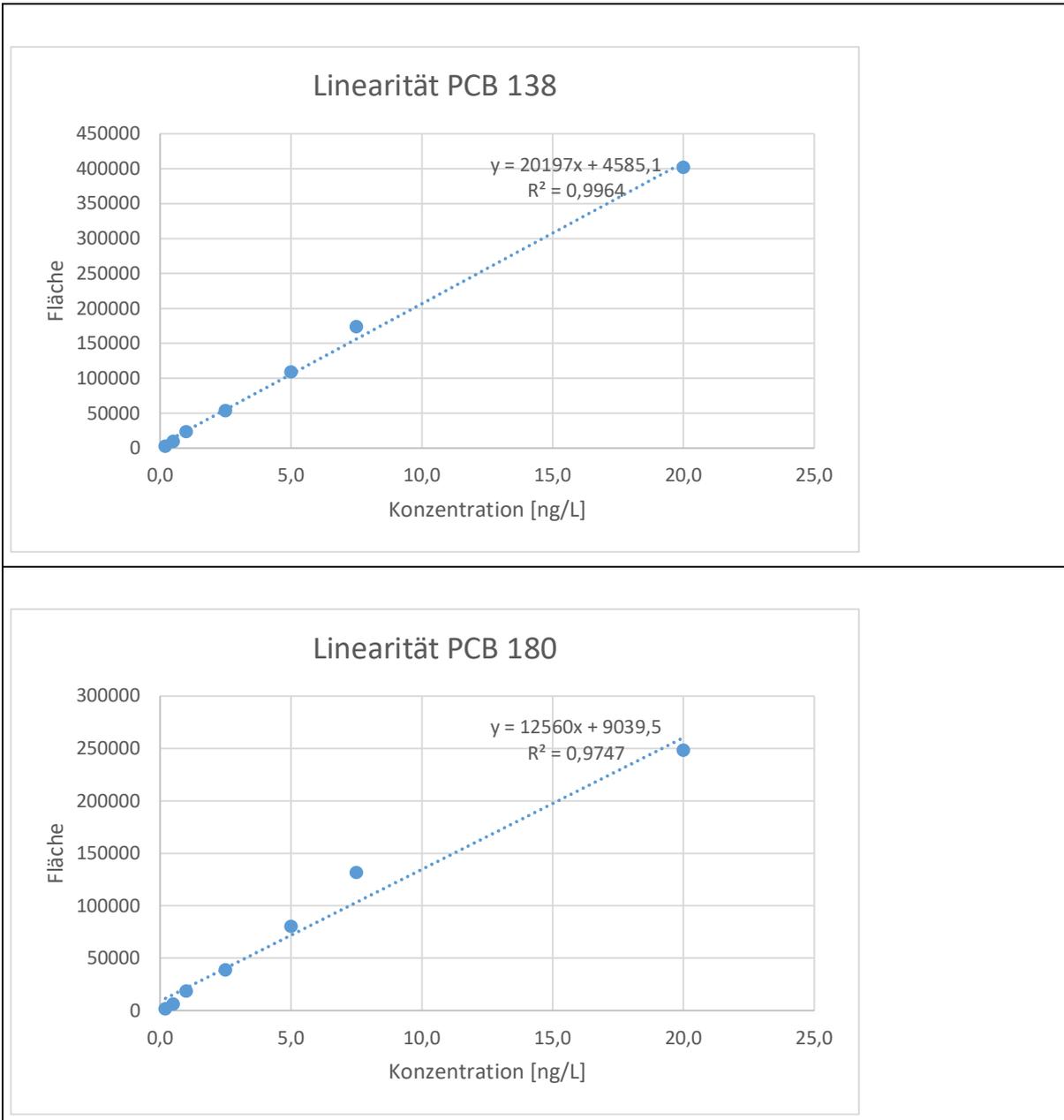
Parameter	Geradengleichung	$R^2$	residual SD	$V_{x0}$
PCB 10	$y = 112112x + 6893,2$	0,9997	14069	1,24
PCB 4	$y = 78421x - 5649,3$	0,9998	8429	1,06
PCB 28	$y = 7162,5x + 1425,6$	0,9990	1709	2,36
PCB 52	$y = 26841x - 1305,5$	0,9999	2489	0,92
PCB 101	$y = 28835x + 3323,9$	0,9994	5209	1,79
PCB 153	$y = 24936x + 3676,3$	0,9985	7498	2,98
PCB 138	$y = 20197x + 4585,1$	0,9964	9322	4,57
PCB 180	$y = 12560x + 9039,5$	0,9747	15581	12,28

Abbildung 1: Darstellung der linearen Funktion der untersuchten acht PCB









### **Bewertung**

Die Kalibrierung mit direkten Bezugslösungen, sieben Konzentrationslevel (0,2 ng/L bis 20 ng/L), ergab eine sehr gute Linearität mit  $R^2 > 0,99$ . Nur bei dem PCB 180 lag der oberste Kalibrierpunkt etwas zu niedrig, so dass für die Validierung über das Gesamtverfahren nur der Konzentrationsbereich von 0,2 ng/L bis 10 ng/L berücksichtigt wurde.

## 4.2 Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsraten wurden aus drei Aufarbeitungen auf drei Konzentrationsniveaus (0,2 ng/L, 1,0 ng/L und 10 ng/L) über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der internen Standards ermittelt. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Wiederfindungsraten von acht PCB, Konzentrationslevel 0,2 ng/L, n=3.

Parameter	WFD [%]	RSD [%]
PCB 10	124	4
PCB 4	125	6
PCB 28	90	8
PCB 52	130	8
PCB 101	130	7
PCB 153	131	10
PCB 138	131	20
PCB 180	115	31

Tabelle 5: Ergebnisse der Wiederfindungsraten von acht PCB, Konzentrationslevel 1,0 ng/L, n=3.

Parameter	WFD [%]	RSD [%]
PCB 10	93	18
PCB 4	98	15
PCB 28	90	2
PCB 52	96	4
PCB 101	102	11
PCB 153	105	7
PCB 138	106	15
PCB 180	116	11

Tabelle 6: Ergebnisse der Wiederfindungsraten von acht PCB, Konzentrationslevel 10,0 ng/L, n=3.

Parameter	WFD [%]	RSD [%]
PCB 10	102	1
PCB 4	101	1
PCB 28	91	4
PCB 52	103	3
PCB 101	103	6
PCB 153	99	5
PCB 138	90	2
PCB 180	112	6

### **Bewertung**

Bei Analysenverfahren, die einen Probenanreicherungsschritt enthalten, sollten Wiederfindungsraten reproduzierbar im Bereich von 70% bis 130% liegen. Diese Forderung wurde sogar für das unterste Konzentrationsniveau (0,2 ng/L) erreicht.

### **4.3 Bestimmungsgrenzen (BG) und Nachweisgrenzen (NG)**

Die analytischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden über das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) ermittelt. Dazu wird das S/N-Verhältnis des niedrigsten Konzentrationspunktes des linearen Arbeitsbereiches extrapoliert auf das S/N-Verhältnis an der NG bzw. BG. Es gelten dabei folgende Vorgaben:

**- NG S/N = 3**

**- BG S/N = 10**

Dabei ist zu berücksichtigen, dass neben dem Signal im Quantifizierungsübergang auch ein Signal im Qualifizierungsübergang erkennbar ist. In der Regel sind die Qualifizierungsübergänge weniger intensiv als die Quantifizierungsübergänge, so dass es im unteren Konzentrationsbereich vorkommen kann, dass der Qualifizierungsübergang nicht immer eindeutig erkennbar ist. Aufgrund der hohen Selektivität des multiple reaction monitoring (MRM)-Modus des Triple Quadrupol Massenspektrometers, kann der eindeutige Nachweis auch durch die Retentionszeitübereinstimmung und dem Quantifizierungsübergang erfolgen.

In der nachfolgenden Tabelle wurden für die S/N-Verhältnisse für alle acht PCB sowohl für den Quantifizierungsübergang (Q1) als auch für den Qualifizierungsübergang (Q2) am untersten Konzentrationspunkt ( $c = 0,2 \text{ ng/L}$ ) aufgelistet.

Tabelle 7: S/N-Verhältnisse für alle acht PCB für den Q1- und Q2-Übergang,  $c = 0,2 \text{ ng/L}$

Parameter	Übergang Q1	S/N für Q1	Übergang Q2	S/N für Q2
PCB 10	222.00>152.10	387	224.00>152.10	202
PCB 4	222.00>152.10	392	222.00>187.10	182
PCB 28	256.00>186.10	108	258.00>186.10	137
PCB 52	220.00>150.20	600	292.00>257.00	84
PCB 101	326.00>253.90	426	326.00>256.20	276
PCB 153	360.00>289.90	225	362.00>289.90	177
PCB 138	360.00>290.10	170	362.00>326.90	17
PCB 180	394.00>323.80	110	394.00>321.80	77

Tabelle 8: S/N-Verhältnis für Q1- und Q2-Übergang,  $c = 0,2 \text{ ng/L}$ , extrapolierte BG

<b>Parameter</b>	<b>S/N Q1</b>	<b>BG für Q1 [ng/L]</b>	<b>S/N Q2</b>	<b>BG für Q2 [ng/L]</b>
PCB 10	387	<b>0,005</b>	202	<b>0,010</b>
PCB 4	392	<b>0,005</b>	182	<b>0,011</b>
PCB 28	108	<b>0,019</b>	137	<b>0,015</b>
PCB 52	600	<b>0,003</b>	84	<b>0,024</b>
PCB 101	426	<b>0,005</b>	276	<b>0,007</b>
PCB 153	225	<b>0,009</b>	177	<b>0,011</b>
PCB 138	170	<b>0,012</b>	17	<b>0,118</b>
PCB 180	110	<b>0,018</b>	77	<b>0,026</b>

Tabelle 9: S/N-Verhältnis für Q1- und Q2-Übergang,  $c = 0,2 \text{ ng/L}$ , extrapolierte NG

<b>Parameter</b>	<b>S/N Q1</b>	<b>NG für Q1 [ng/L]</b>	<b>S/N Q2</b>	<b>NG für Q2 [ng/L]</b>
PCB 10	387	<b>0,002</b>	202	<b>0,003</b>
PCB 4	392	<b>0,002</b>	182	<b>0,003</b>
PCB 28	108	<b>0,006</b>	137	<b>0,004</b>
PCB 52	600	<b>0,001</b>	84	<b>0,007</b>
PCB 101	426	<b>0,001</b>	276	<b>0,002</b>
PCB 153	225	<b>0,003</b>	177	<b>0,003</b>
PCB 138	170	<b>0,004</b>	17	<b>0,035</b>
PCB 180	110	<b>0,005</b>	77	<b>0,008</b>

## Bewertung

Aus den Ergebnissen lässt sich klar ableiten, dass die extrapolierten Bestimmungsgrenzen des Verfahrens bei allen acht PCB deutlich unterhalb des bisherigen untersten Kalibrierpunkts von 0,2 ng/L liegen. Die chromatographische Darstellungen der Massenübergänge zeigen aber, dass insbesondere bei den Qualifizierungsübergängen nur sehr bedingt eine sichere und eindeutige Bestimmung deutlich unterhalb von 0,1 ng/L möglich sein wird. **Festzustellen bleibt, eine sichere Bestimmung kann im Arbeitsbereich von 0,2 ng/L bis 20 ng/L mit dem entwickelten Verfahren reproduzierbar gewährleistet werden.**

## 4.4 Präzision und Richtigkeit

Die Präzision wurde ermittelt über den Mittelwert und die Standardabweichung von 10 unabhängigen Bestimmungen des Kontrollstandards ( $c = 5 \text{ ng/L}$ ) über das Gesamtverfahren unter Wiederholbedingungen.

Die Richtigkeit wurde ermittelt aus 10 unabhängigen Messungen des Kontrollstandards ( $c = 5 \text{ ng/L}$ ) unter Wiederholbedingungen und angegeben als relative Differenz des Mittelwerts zum Sollwert.

Tabelle 10: Ergebnisse zur Richtigkeit und Präzision, ermittelt aus einer 10-fach Messung des Kontrollstandards ( $c = 5 \text{ ng/L}$ ).

Parameter	Richtigkeit [%]	Präzision [%]
PCB 10	8,5	4,6
PCB 4	11,0	4,5
PCB 28	4,1	3,5
PCB 52	4,3	3,0
PCB 101	1,3	5,3
PCB 153	6,6	4,5
PCB 138	1,1	6,5
PCB 180	17,5	8,4

### Bewertung

Die Ergebnisse zeigten, dass mit dem optimierten Verfahren Ergebnisse mit hoher Präzision und Richtigkeit bestimmt werden können.

## 4.5 Blindwerte

Der Verfahrensblindwert wurde in jeder Messsequenz mit einer aufgearbeiteten hochreinen Trinkwasserprobe bestimmt. Es waren keine Auffälligkeiten erkennbar. Störsignale, die das Ergebnis der Zielsubstanzen beeinflussen könnten, traten nicht auf.

## 4.6 Messunsicherheit (U)

Die Messunsicherheit ist nach GUM „*ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können*“. Sie gibt folglich an, in welcher Größenordnung ein Analyseergebnis schwankt [3].

Die Messunsicherheit kann aus realen Analyseergebnissen abgeschätzt werden (sog. *Top down*-Ansatz), indem zufällige als auch systematische Abweichungen berücksichtigt werden. Zufällige Abweichungen gehen aus den Daten zur Präzision hervor, systematische Beiträge ergeben sich aus der Richtigkeit durch Bestimmungen von Referenzmaterialien.

Aus beiden Beiträgen wird die kombinierte Messunsicherheit  $u$  nach folgender Formel berechnet werden:

$$u = \sqrt{(\text{Richtigkeit})^2 + (\text{Präzision})^2}$$

Die erweiterte Messunsicherheit  $U$  ergibt sich mit einem Vertrauensbereich von 95 % (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ) dann nach

$$U = k \cdot u$$

Aus drei Aufarbeitungen mit drei Konzentrationsniveaus (0,2 ng/L, 1,0 ng/L und 10 ng/L) über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der internen Standards wurden

für jedes Konzentrationsniveau Richtigkeit, Präzision und Messunsicherheit ermittelt. Die Ergebnisse wurden in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 11: Ergebnisse des Konzentrationsniveaus **0,2 ng/L**.

<b>Parameter</b>	<b>Richtigkeit [%]</b>	<b>Präzision [%]</b>	<b>u [%]</b>	<b>U [%]</b>
PCB 10	24,3	4,0	24,7	49,3
PCB 4	25,1	5,6	25,7	51,3
PCB 28	9,7	7,9	12,5	25,0
PCB 52	30,1	8,3	31,2	62,4
PCB 101	29,7	6,7	30,4	60,8
PCB 153	31,1	9,8	32,6	65,2
PCB 138	31,3	19,6	37,0	74,0
PCB 180	15,0	31,3	34,7	69,3

Tabelle 12 Ergebnisse des Konzentrationsniveaus **1,0 ng/L**.

<b>Parameter</b>	<b>Richtigkeit [%]</b>	<b>Präzision [%]</b>	<b>u [%]</b>	<b>U [%]</b>
PCB 10	7,2	17,8	19,2	38,3
PCB 4	1,7	14,9	15,0	30,1
PCB 28	9,8	1,5	9,9	19,9
PCB 52	4,5	3,8	5,8	11,7
PCB 101	1,9	10,6	10,8	21,6
PCB 153	5,2	7,3	9,0	18,0
PCB 138	6,1	14,5	15,7	31,5
PCB 180	16,1	10,8	19,4	38,8

Tabelle 13: Ergebnisse des Konzentrationsniveaus **10,0 ng/L**.

Parameter	Richtigkeit [%]	Präzision [%]	u [%]	U [%]
PCB 10	1,7	0,9	0,9	3,8
PCB 4	0,9	1,5	1,5	3,4
PCB 28	9,5	4,0	4,0	20,6
PCB 52	2,6	3,2	3,2	8,2
PCB 101	2,5	6,2	6,2	13,5
PCB 153	0,8	4,6	4,6	9,4
PCB 138	10,1	2,5	2,5	20,7
PCB 180	11,8	6,2	6,2	26,6

### **Bewertung**

Die Ergebnisse zur Richtigkeit und Präzision sind sehr gut und entsprechen den Werten anderer Methoden zur Bestimmung von organischen Spurenstoffen in Wasser.

### **4.7 Untersuchung von schwebstoffhaltigen Grubenwässern**

Die Praxistauglichkeit des Verfahrens wurde an aufgearbeiteten Grubenwasserproben vom Standort Haus Aden (Probenahme 16.08.2018) und an Proben aus Ibbenbüren Ablauf Klärteiche (Probenahme 28.06.2018) überprüft.

Bei der durchgeführten Probenahme am 16.08.2018 am Standort Haus Aden wurden zusätzlich drei unterschiedliche Varianten des Probenhandlings getestet. Sie sollten Erkenntnisse zur Probenstabilisierung liefern. Zur Absicherung wurden die Versuche dreifach durchgeführt.

**Versuch 1:** Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), Zugabe von ISTD und Hexan, Extraktion händisch ca. 1 Minute.

**Versuch 2:** Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), Zugabe von ISTD, Durchmischen händisch ca. 1 Minute.

**Versuch 3:** Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), die Aufarbeitung erfolgte im Labor.

Nach dem Eintreffen der Proben im Labor (nach ca. 4 h) wurden die Proben nach den Verfahrensvorgaben aufgearbeitet.

**Versuch 1:** Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

**Versuch 2:** Zugabe von 20 ml n-Hexan, Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

**Versuch 3:** Zugabe des ISTD und 20 ml n-Hexan, Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

Die Untersuchungsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 14: Untersuchungsergebnisse **Versuch 1** Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 16.08.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD).

Parameter	Probe C1 [ng/L]	Probe C2 [ng/L]	Probe C3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,44	0,50	0,52	0,49	0,03	6,43
PCB 4	7,54	8,24	8,32	8,04	0,35	4,37
PCB 28	5,96	6,16	5,97	6,03	0,09	1,52
PCB 52	3,67	3,37	3,46	3,50	0,13	3,67
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 15: Untersuchungsergebnisse **Versuch 2** Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 16.08.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD).

Parameter	Probe B1 [ng/L]	Probe B2 [ng/L]	Probe B3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,48	0,50	0,49	0,49	0,01	1,40
PCB 4	7,94	8,22	8,20	8,12	0,13	1,60
PCB 28	6,78	6,40	6,32	6,50	0,20	3,06
PCB 52	3,61	3,66	3,76	3,68	0,06	1,75
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 16: Untersuchungsergebnisse **Versuch 3** Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 16.08.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD).

Parameter	Probe A1 [ng/L]	Probe A2 [ng/L]	Probe A3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,52	0,49	0,51	0,51	0,01	2,23
PCB 4	8,71	7,77	8,69	8,39	0,44	5,23
PCB 28	6,72	6,57	6,70	6,66	0,07	0,99
PCB 52	4,16	3,75	3,69	3,87	0,21	5,38
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 17: Untersuchungsergebnisse Ibbenbüren, Ablauf Klärteiche PN 28.06.2018, Aufarbeitung 24.08.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD).

Parameter	Probe 1 [ng/L]	Probe 2 [ng/L]	Probe 3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	1,25	1,29	1,22	1,25	0,03	2,22
PCB 28	1,31	1,47	1,29	1,35	0,08	5,93
PCB 52	0,70	0,74	0,69	0,71	0,02	3,29
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

### **Bewertung**

Alle Proben waren in der Anreicherung unkritisch. Es gab keine Probleme mit der Phasentrennung und die Ergebnisse der Dreifachbestimmung zeigten eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die drei unterschiedlichen Probenanreicherungsvarianten bei den Proben Haus Aden lieferten sehr vergleichbare Ergebnisse, was trotz der Schwebstoffanteile auf eine sehr gute Homogenität der Probe schließen lässt.

Aufgrund der bisher vorliegenden Daten kann festgestellt werden, dass das entwickelte Verfahren zur Bestimmung der acht PCB (PCB 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180) sowohl für schwebstoffbelastete Grubenwässer als auch für partikelfreie Wasserproben im Konzentrationsbereich von 0,2 ng/L bis 20 ng/L eingesetzt werden kann.

## 4.8 Zusätzliche Untersuchungen an Realproben von Haus Aden und Ibbenbüren

In zusätzlichen Untersuchungen sollte geprüft werden, ob mit der neuen Methode die acht PCB vollständig extrahierbar sind. Hierzu wurden Wasserproben von beiden Standorten mit PCB aufgestockt. Die Dotierkonzentration betrug 5 ng/L je Einzelkomponente. In den nachfolgenden Tabellen sind Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 18: Untersuchungsergebnisse Ibbenbüren, Ablauf Klärteiche PN 04.09.2018, Aufarbeitung 05.09.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die rel. Standardabweichung (RSD) und die Wiederfindungsrate (WFD) der Aufstockung.

Parameter	Probe 1 [ng/L]	Probe 2 [ng/L]	Probe 3 [ng/L]	MW [ng/L]	RSD [%]	WFD [%]
PCB 10	5,39	5,33	6,42	5,71	10,70	114
PCB 4	7,78	7,69	8,83	8,10	7,84	109
PCB 28	6,39	6,31	7,36	6,69	8,77	105
PCB 52	5,70	5,84	6,90	6,15	10,64	104
PCB 101	5,64	5,38	6,55	5,86	10,53	116
PCB 153	5,06	4,96	6,34	5,46	14,05	109
PCB 138	5,89	5,62	6,71	6,07	9,38	121
PCB 180	4,88	4,64	5,83	5,12	12,32	102

Tabelle 19: Untersuchungsergebnisse Haus Aden, Grubenwasser PN 05.09.2018, Aufarbeitung 06.09.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die rel. Standardabweichung (RSD) und die Wiederfindungsrate (WFD) der Aufstockung.

Parameter	Probe 1 [ng/L]	Probe 2 [ng/L]	Probe 3 [ng/L]	MW [ng/L]	RSD [%]	WFD [%]
PCB 10	5,39	5,33	6,42	5,71	5,82	91
PCB 4	7,78	7,69	8,83	8,10	2,92	109
PCB 28	6,39	6,31	7,36	6,69	3,00	115
PCB 52	5,70	5,84	6,90	6,15	7,31	108
PCB 101	5,64	5,38	6,55	5,86	13,93	105
PCB 153	5,06	4,96	6,34	5,46	17,19	102
PCB 138	5,89	5,62	6,71	6,07	19,14	104
PCB 180	4,88	4,64	5,83	5,12	31,52	126

### **Bewertung**

Die Wiederfindungsraten lagen bei allen PCB im Bereich von 91% bis 121%. Mit den Ergebnissen konnte eindeutig belegt werden, dass die PCB mit dieser Anreicherungsverfahren vollständig extrahierbar sind.

### **5 Probenstabilität**

Die Extraktion der Wasserprobe sollte innerhalb von drei Tagen (siehe DIN 38407-37) nach der Probenahme durchgeführt werden, um Verluste an PCB durch Adsorption an die Gefäßwandung so gering wie möglich zu halten. Da diese Vorgaben nicht immer einzuhalten sind, wurden folgende Versuche zur Probenstabilität durchgeführt.

## 5.1 Versuche zur Probenlagerung

Bei der durchgeführten Probenahme am 16.08.2018 wurden hierzu drei Optionen getestet, die Erkenntnisse zur Probenstabilisierung liefern sollten. Zur Absicherung wurden die Versuche dreifach durchgeführt.

**Versuch 1:** Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), Zugabe von ISTD und Hexan, Extraktion händisch ca. 1 Minute.

**Versuch 2:** Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), Zugabe von ISTD, Durchmischen händisch ca. 1 Minute.

**Versuch 3:** Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), die Aufarbeitung erfolgte im Labor.

Die abgefüllten neun Proben wurden gekühlt zum Labor gebracht, wo sie im Kühlschrank bei 4 – 8 °C sieben Tage gelagert wurden.

Nach **sieben** Tagen wurden die Proben nach den Verfahrensvorgaben aufgearbeitet.

**Versuch 1:** Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

**Versuch 2:** Zugabe von 20 ml n-Hexan, Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

**Versuch 3:** Zugabe des ISTD und 20 ml n-Hexan, Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 20: Untersuchungsergebnisse **Versuch 1**: Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 23.08.2018. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe C4 [ng/L]	Probe C5 [ng/L]	Probe C6 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,49	0,50	0,51	0,50	0,01	1,44
PCB 4	4,91	5,48	5,37	5,25	0,25	4,69
PCB 28	4,69	4,55	4,37	4,54	0,13	2,94
PCB 52	2,71	3,04	2,44	2,73	0,24	8,97
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 21: Untersuchungsergebnisse **Versuch 2**: Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 23.08.2018. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe B4 [ng/L]	Probe B5 [ng/L]	Probe B6 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,48	0,49	0,52	0,50	0,02	3,55
PCB 4	5,36	5,20	5,48	5,34	0,12	2,15
PCB 28	4,56	4,60	4,44	4,53	0,07	1,49
PCB 52	2,63	2,71	2,64	2,66	0,03	1,28
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			

PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			
---------	------	------	------	--	--	--

Tabelle 22: Untersuchungsergebnisse **Versuch 3**: Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 23.08.2018. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe A4 [ng/L]	Probe A5 [ng/L]	Probe A6 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,49	0,48	0,47	0,48	0,01	1,92
PCB 4	5,20	4,97	4,73	4,97	0,19	3,89
PCB 28	4,60	3,69	3,49	3,93	0,48	12,30
PCB 52	2,64	2,35	1,51	2,17	0,48	22,09
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 23: Vergleich der Untersuchungsergebnisse: Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 23.08.2018. Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, dabei wurden die Mittelwerte der Probe A, die am 16.08.2018 direkt aufgearbeitet, als 100% gesetzt (Tabelle 16, Spalte 5).

Parameter	Probe A MW A4-A6 [ng/L]	Probe B MW B4-B6 [ng/L]	Probe C MW C4-C6 [ng/L]	WFR Probe A Versuch 3 [%]	WFR Probe B Versuch 2 [%]	WFR Pro- be C Versuch 1 [%]
PCB 10	0,49	0,50	0,50	94,6	102,0	102,7
PCB 4	5,20	5,34	5,25	59,2	65,8	65,4
PCB 28	4,60	4,53	4,54	58,9	69,8	75,3
PCB 52	2,64	2,66	2,73	56,0	72,3	78,0
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

### **Bewertung**

Die Ergebnisse zeigten, dass insbesondere beim Versuch 3 deutliche Minderbefunden (bis zu 44%) auftraten. Wenn auch bei Versuche 1 und 2 die Verluste geringer waren, so ist es notwendig, dass weitere Versuche zur Probenstabilität mit Realproben durchgeführt werden, denn es kann nicht grundsätzlich sichergestellt werden, dass die Anreicherung noch am Tag der Probenahme durchgeführt wird. In weiteren Untersuchungen sollten deshalb die Probenstabilität nach einer Lagerdauer von 24 h und 48 h geprüft werden. Diese Versuche wurden mit Proben von beiden Standorten durchgeführt.

## 5.2 Untersuchungen zur Stabilität mit Realproben von beiden Standorten

Im Kapitel 5.1 konnte gezeigt werden, dass es bei Proben, die sieben Tage im Kühlschrank gelagert wurden, bereits zu signifikanten Minderbefunden gekommen ist. Es war deshalb notwendig, weitere Versuche zur Probenstabilität durchzuführen. Hierzu wurden am 04.09.2018 in Ibbenbüren und am 05.09.2018 in Haus Aden Realproben genommen. Für diese Untersuchung wurden 18 Proben (jeweils 1 Liter) am Standort Ibbenbüren und 18 Proben am Standort Haus Aden abgefüllt. 9 Proben wurden davon bereits vor Ort mit ISTD und Hexan dotiert und kräftig durchmischt. Diese Proben wurden zusammen mit den anderen 9 Proben gekühlt zum Labor transportiert. Im Labor wurden drei Proben, die bereits vor Ort mit ISTD und Hexan versetzt wurden, 30 durch Ausrühren extrahiert und weiter aufgearbeitet. Die restlichen sechs Proben wurden bei 4 – 8 °C im Kühlschrank gelagert. Drei Proben wurden nach 24 h bzw. 48 h extrahiert und aufgearbeitet. Analog erfolgte die Bearbeitung der neun Proben, die vor Ort einfach nur in die Flaschen abgefüllt wurden. Zur Absicherung erfolgten alle Versuche dreifach. Die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen sind im Anhang, Kapitel 8.3, tabellarisch aufgeführt. In den nachfolgenden Tabellen wurden die Ergebnisse der vier Versuchsreihen zur Beurteilung der Probenstabilität zusammengefasst:

Versuchsreihe 1: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, **Dotierung vor Ort**, Aufarbeitung am 05.09.2018 (Probe A), nach 24 h (Probe B) und nach 48 h (Probe C),

Versuchsreihe 2: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, **Dotierung im Labor**, Aufarbeitung am 05.09.2018 (Probe D), nach 24 h (Probe E) und nach 48 h (Probe F),

Versuchsreihe 3: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, **Dotierung vor Ort**, Aufarbeitung am 04.09.2018 (Probe G), nach 24 h (Probe H) und nach 48 h (Probe I),

Versuchsreihe 4: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.18, **Dotierung im Labor**, Aufarbeitung am 04.09.2018 (Probe J), nach 24 h (Probe K), nach 48 h (Probe L).

Die Einzelergebnisse zeigten bereits, dass die Proben, die vor Ort mit ISTD und Extraktionsmittel versetzt und noch am Tag der Probenahme vollständig aufgearbeitet wurden, die absolut betrachtet höchsten PCB-Konzentrationen ergaben. Aus diesem



---

Grund wurden beim Vergleich der Wiederfindungsraten im Falle von Haus Aden die Proben A und im Falle von Ibbenbüren die Proben G auf 100% normiert.

Tabelle 24: Ergebnisse Versuchsreihe 1: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, **Dotierung vor Ort**, Aufarbeitung am 05.09.2018 (Probe A), nach 24 h (Probe B) und nach 48 h (Probe C). Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, Bezugsgröße: Mittelwerte der Probe A (100%).

Parameter	Probe A MW [ng/L]	Probe B MW [ng/L]	Probe C MW [ng/L]	WFR Probe A [%]	WFR Probe B [%]	WFR Pro- be C [%]
PCB 10	0,25	0,22	0,22	100	98	100
PCB 4	7,30	7,12	7,40	100	97	101
PCB 28	5,26	6,43	6,67	100	97	100
PCB 52	3,25	3,99	4,06	100	99	101
PCB 101	0,26	0,28	0,30	100	110	118
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 25: Ergebnisse Versuchsreihe 2: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, **Dotierung im Labor**, Aufarbeitung am 05.09.2018 (Probe D), nach 24 h (Probe E) und nach 48 h (Probe F). Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, Bezugsgröße: Mittelwerte der Probe A (100%).

Parameter	Probe D MW [ng/L]	Probe E MW [ng/L]	Probe F MW [ng/L]	WFR Probe D [%]	WFR Probe E [%]	WFR Pro- be F [%]
PCB 10	0,25	0,24	0,29	111	105	131
PCB 4	7,30	6,61	8,07	100	90	110
PCB 28	5,26	5,06	6,12	79	76	92
PCB 52	3,25	2,81	3,78	81	70	94
PCB 101	0,15	0,11	0,25	58	43	98
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 26: Ergebnisse Versuchsreihe 3: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, **Dotierung vor Ort**, Aufarbeitung am 04.09.2018 (Probe G), nach 24 h (Probe H) und nach 48 h (Probe I). Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, Bezugsgröße: Mittelwerte der Probe G (100%).

Parameter	Probe G MW [ng/L]	Probe H MW [ng/L]	Probe I MW [ng/L]	WFR Probe G [%]	WFR Probe H [%]	WFR Pro- be I [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,40	2,31	2,28	100	96	95
PCB 28	1,34	1,30	1,30	100	97	97
PCB 52	0,90	0,88	0,90	100	98	101
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 27: Ergebnisse Versuchsreihe 4: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, **Dotierung im Labor**, Aufarbeitung am 04.09.2018 (Probe J), nach 24 h (Probe K) und nach 48 h (Probe L). Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, Bezugsgröße: Mittelwerte der Probe G (100%).

Parameter	Probe J MW [ng/L]	Probe K MW [ng/L]	Probe L MW [ng/L]	WFR Probe D [%]	WFR Probe E [%]	WFR Pro- be F [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,49	2,67	2,40	104	116	105
PCB 28	1,42	1,43	1,15	106	110	88
PCB 52	0,99	0,97	0,95	111	111	105
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

## **Bewertung**

Im ersten Stabilitätstest (Kap. 5.1) hatte es sich gezeigt, dass die Lagerdauer von 7 Tagen zu deutlichen Minderbefunden (bis zu 44%) führte. In weiteren Untersuchungen wurden deshalb die Probenstabilität nach einer Lagerdauer von 24 h und 48 h geprüft, dazu wurden Realproben von beiden Standorten verwendet. Es war deutlich erkennbar, dass die Proben von den beiden Standorten ein unterschiedliches Verhalten zeigten. Die Proben aus Ibbenbüren lieferten in beiden Versuchsreihen nahezu identische Ergebnisse. D.h., ob vor Ort die ISTD zugegeben und mit Hexan bereits vorextrahiert (händisch geschüttelt) wurde, oder die Probe im Labor aufgearbeitet wurde, hatte auf das Ergebnis keinen Einfluss. Eine Probenlagerung von 48 h war im Fall von Ibbenbüren unkritisch. Bei den Proben von Haus Aden sah das Bild anders aus. Hier lieferten nur die Proben, die bereits vor Ort mit ISTD und n-Hexan präpariert waren vergleichbare und sehr gute Wiederfindungsraten selbst dann, wenn die Proben 48 h gelagert wurden. In der Versuchsreihe 1 zeigten die Proben eine größere Streuung und es gab auch signifikante Minderbefunde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Proben vom Standort Ibbenbüren ohne Probleme 48 h bei 4 – 8 °C gelagert werden können. Die Proben von Haus Aden sollten aufgrund der vorliegenden Ergebnisse unbedingt noch vor Ort mit ISTD und Hexan dotiert und vorextrahiert werden, um repräsentative und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

## 6 Fehleranfälligkeit der Methode einschließlich Probenahme

Inhomogenitäten im Zusammenhang mit der Partikelfracht des Rohwassers können zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Bei der Probenahme ist somit darauf zu achten, dass die Probenahmestelle geeignet ist, um eine möglichst repräsentative Probe zu entnehmen. Totvolumina an der Zapfstelle sind zu vermeiden. Die bisherigen Ergebnisse von dem Grubenwasser Haus Aden zeigten keine Auffälligkeiten, so dass davon auszugehen ist, dass die Zapfstelle für die Probenahme geeignet ist.

Wenn die Probe nicht am Tag der Probenahme ins Labor gebracht werden können, sollte, um insbesondere PCB-Verluste durch Sorption zu vermeiden, die Probe noch vor Ort extrahiert werden. Alle notwendigen Gerätschaften und Lösungen sollten dafür zur Verfügung stehen. In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob eine Lagerdauer von 24 bzw. 48 h bei 4 – 8 °C ohne Verluste möglich ist. Die Überprüfung hat ergeben, dass es besser ist, wenn bereits vor Ort nach Zugabe des IS´TD direkt mit n-Hexan (händisch) extrahiert wird. Diese Vorgehensweise erlaubt es, die Proben danach noch bis zu 48 h im Kühlschrank zu lagern, signifikante Verluste der Zielkomponenten treten dabei nicht auf.

Zur Überprüfung von auffälligen Ergebnissen kann es sinnvoll sein, auch eine Rückstellprobe zu nehmen. Die Ergebnisse der Proben von Haus Aden, die erst sieben Tage nach der Probenahme angereichert wurden, zeigten zwar Verluste bei den PCB 4, 28 und 52, aber um ggf. Auffälligkeiten zu verifizieren, wäre die Untersuchung der Rückstellprobe ausreichend.

Die bisher untersuchten Realproben waren in der Anreicherung und auch in der nachfolgenden GC-MS-Analyse unproblematisch. Wie robust das Verfahren in der Routine sein wird und wie es auf ggf. starke Veränderungen der Rohwasserbeschaffenheit reagieren wird, kann nicht vorgesagt werden. Durch den Einsatz von mehre-

ren internen Standards über das Gesamtverfahren sollten solche Veränderungen aber zu kompensieren sein.

## 7 Literatur

- [1] Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373).
- [2] DIN 38407-37:2013-11, Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37).
- [3] "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen", deutsche Übersetzung des *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*, DIN V ENV 13005, Juni 1999, Beuth Verlag GUM.

## 8 Anhang

### 8.1 Messmethode GC-MSD

**Gaschromatograph:** GC 6890N, Agilent; Detektor MSD 5973, Agilent; Injektor KAS 3, Gerstel; Autosampler MPS2, Gerstel

**Säule:** Phenomenex, ZB50, 30 m, 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm

**Injektionsvolumen:** 1, 2 bzw. 10 µL-Largevolume

**Injektorprogramm:** Splitlos bzw. Split mit Solvent Venting  
40 °C, mit 10 °C/s auf 280 °C, Haltezeit 10 min

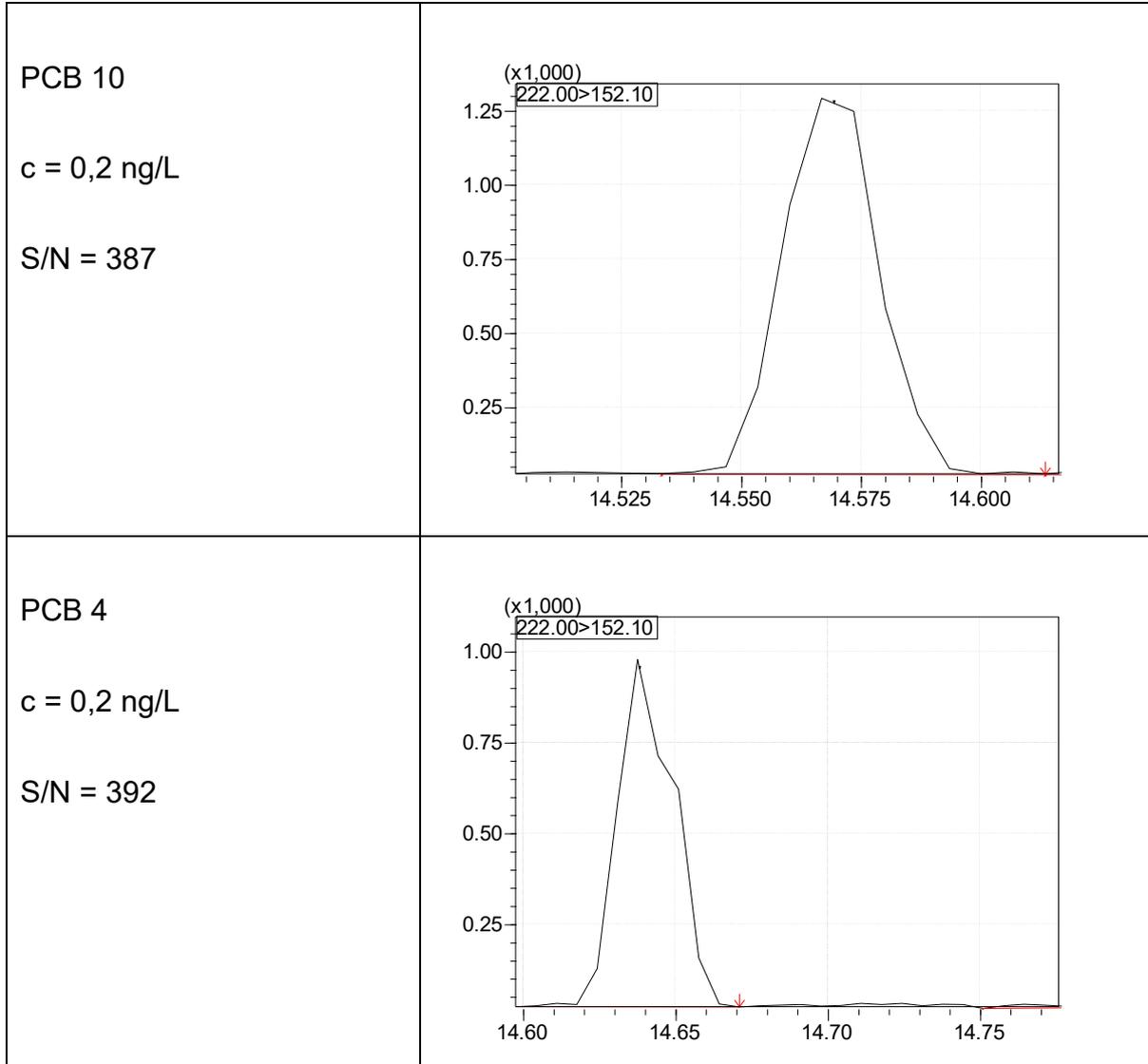
**Ofenprogramm:** 70 °C, 1 min Haltezeit mit 10 °C/s auf 280 °C,  
Haltezeit 10 min

Zusammenstellung der substanzspezifischen SIM-Massen für die Quantifizierung (Target) und für die Qualifizierung (Qualifier).

<b>Parameter</b>	<b>Target</b>	<b>Qualifier</b>
PCB 10	152.00	187.00-221.00-224.00
PCB 4	152.00	187.00-221.00-224.00
PCB 28	186.00	256.00-258.00
PCB 52	220.00	290.00-292.00
PCB 101	326.00	328.00-254.00-256.00
PCB 153	360.00	362.00-290.00
PCB 138	360.00	362.00-290.00
PCB 180	394.00	396.00-324.00
MBP 4 C13	164.00	234.00-199.00
MBP 28 C13	268.00	270.00-198.00
MBP 52 C13	304.00	302.00-232.00
MBP 101 C13	338.00	336.00-266.00
MBP 153 C13	372.00	374.00-302.00
MBP 138 C13	372.00	374.00-302.00
MBP 180 C13	406.00	408.00-336.00
F PCB 18	204.00	234.00-199.00

## 8.2 Darstellung der Massenspuren (Q1 und Q2) mit dem berechneten S/N

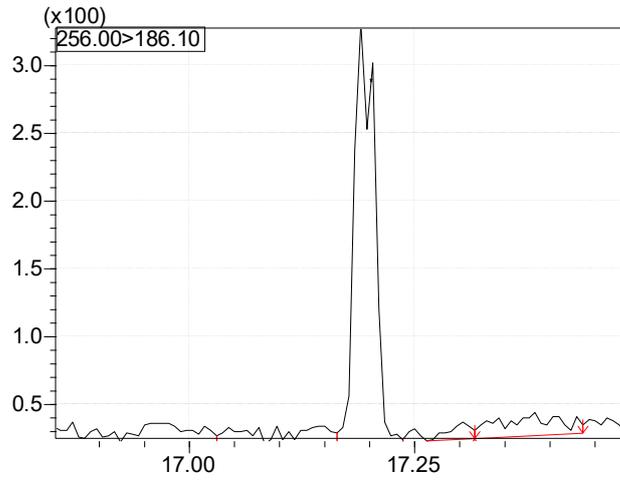
### 8.2.1 Q1-Übergänge mit S/N, $c = 0,2 \text{ ng/L}$



PCB 28

c = 0,2 ng/L

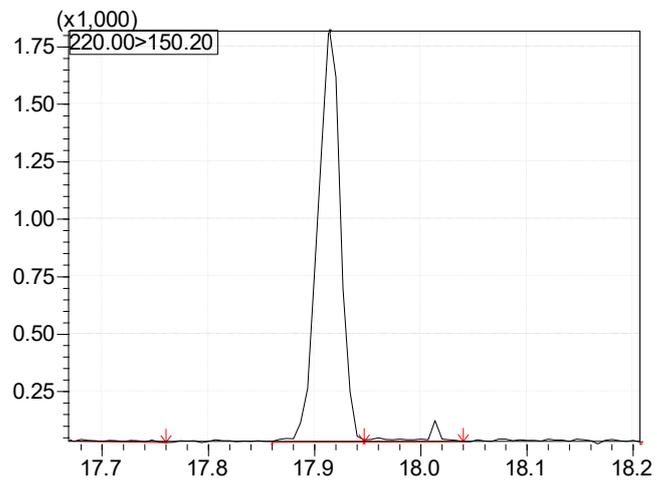
S/N = 108



PCB 52

c = 0,2 ng/L

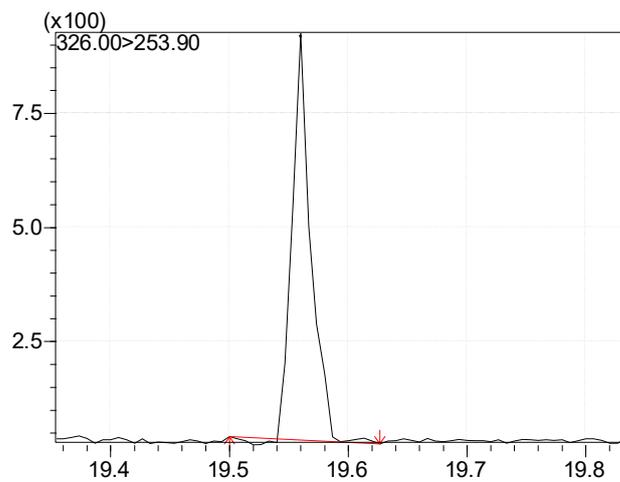
S/N = 600



PCB 101

c = 0,2 ng/L

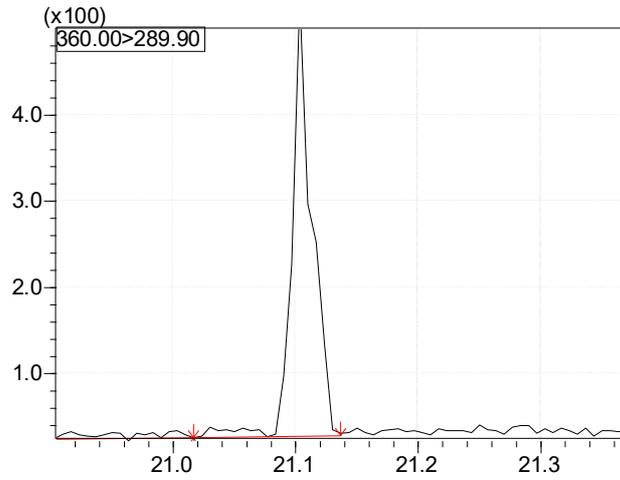
S/N = 426



PCB 153

c = 0,2 ng/L

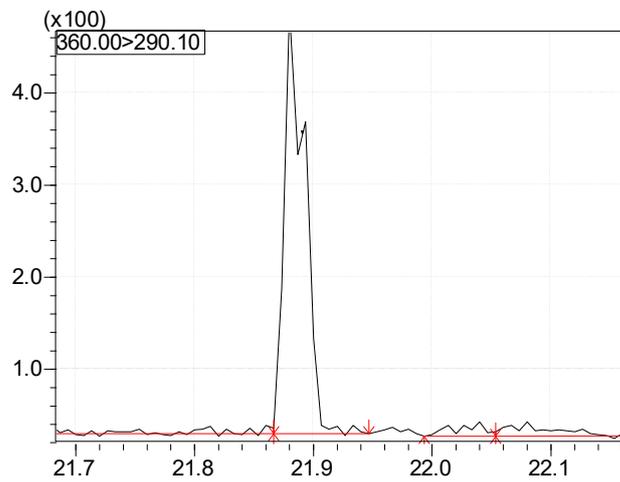
S/N = 225



PCB 138

c = 0,2 ng/L

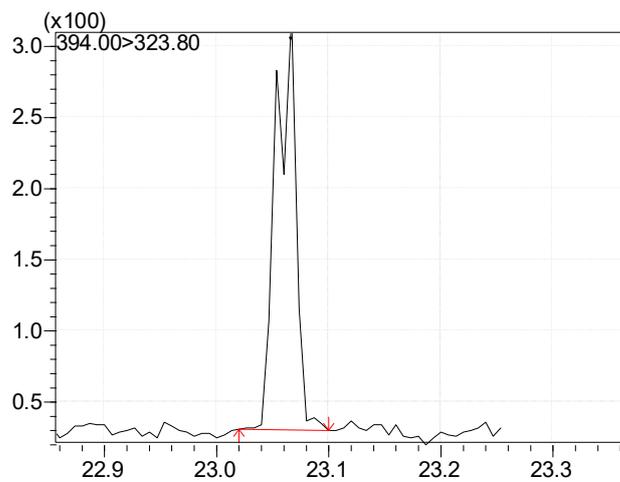
S/N = 170



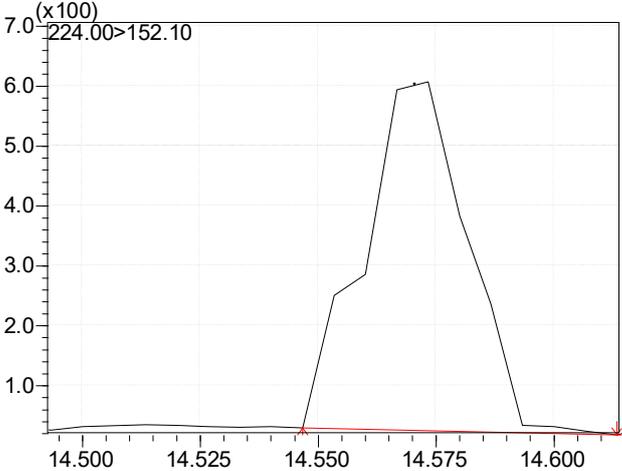
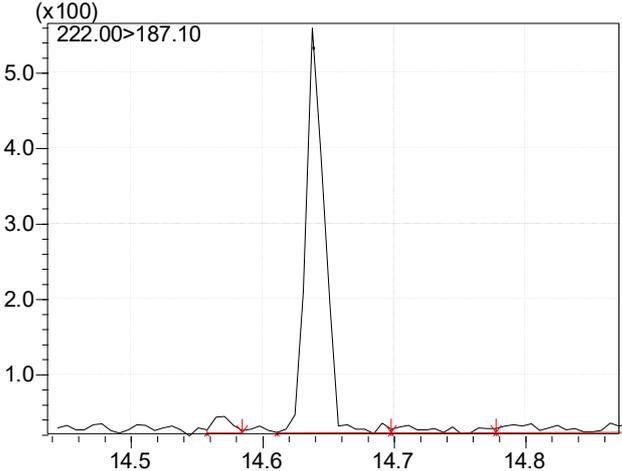
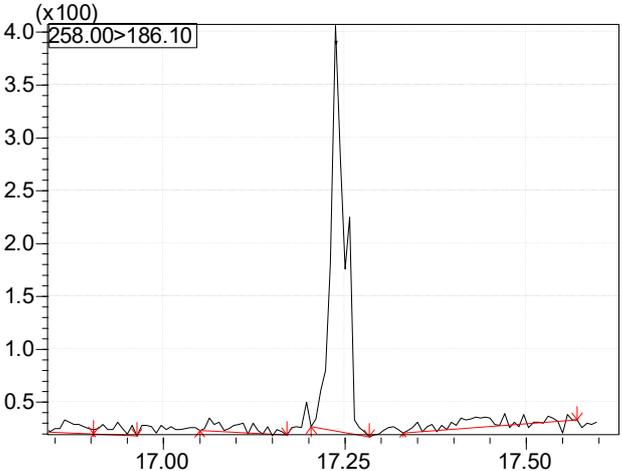
PCB 180

c = 0,2 ng/L

S/N = 110



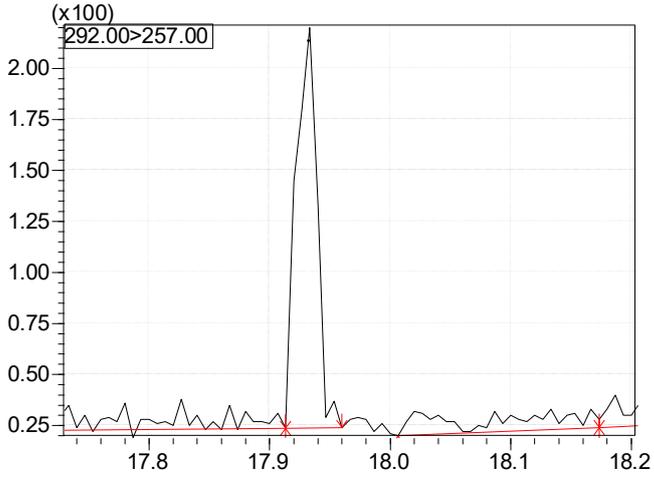
### 8.2.2 Q2 Übergänge mit S/N, c = 0,2 ng/L

<p>PCB 10</p> <p>c = 0,2 ng/L</p> <p>S/N = 202</p>	
<p>PCB 4</p> <p>c = 0,2 ng/L</p> <p>S/N = 182</p>	
<p>PCB 28</p> <p>c = 0,2 ng/L</p> <p>S/N = 137</p>	

PCB 52

c = 0,2 ng/L

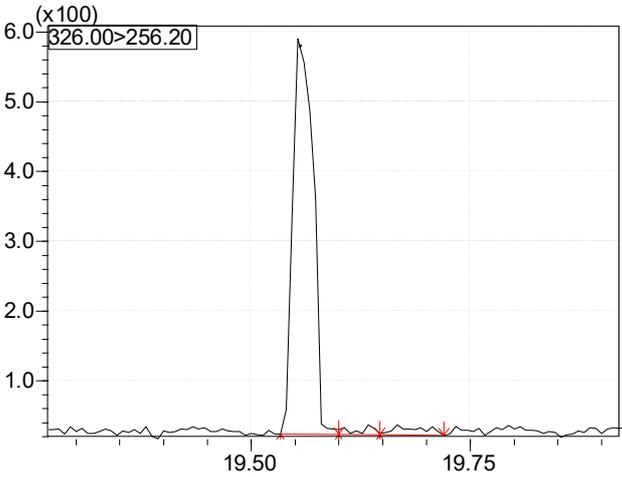
S/N = 84



PCB 101

c = 0,2 ng/L

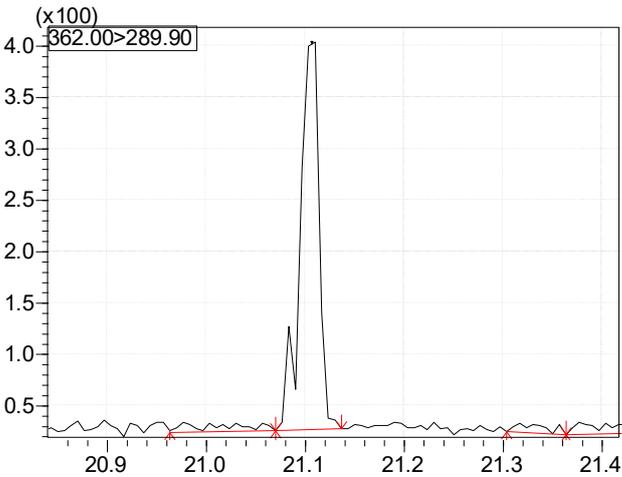
S/N = 276



PCB 153

c = 0,2 ng/L

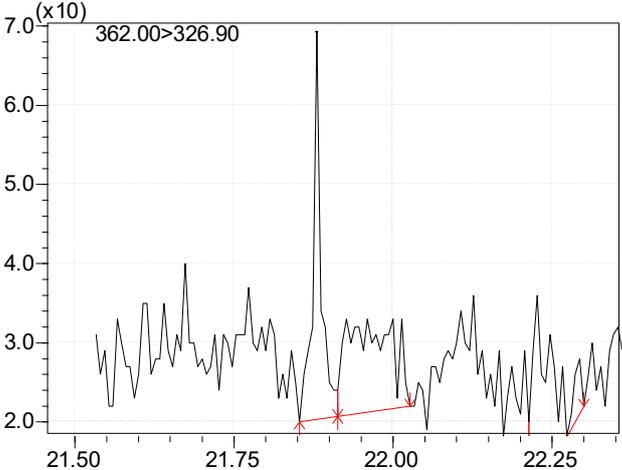
S/N = 177



PCB 138

c = 0,2 ng/L

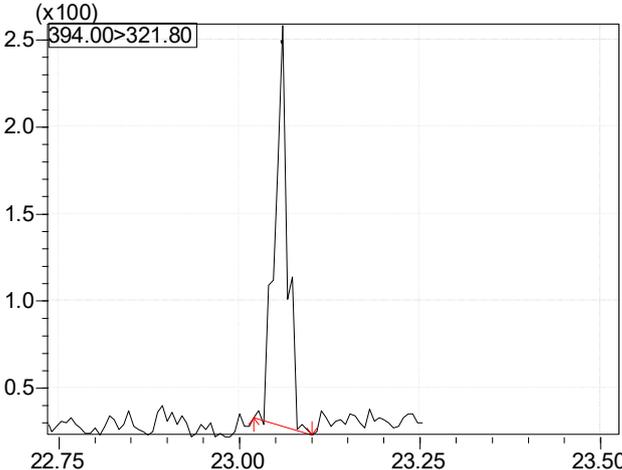
S/N = 17



PCB 180

c = 0,2 ng/L

S/N = 77



## 8.3 Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen

### 8.3.1 Grubenwasser Haus Aden

Tabelle A1: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **05.09.2018**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe A1 [ng/L]	Probe A2 [ng/L]	Probe A3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,24	0,21	0,22	0,22	0,02	7,86
PCB 4	7,38	7,32	7,23	7,31	0,08	1,03
PCB 28	7,17	6,12	6,66	6,65	0,52	7,88
PCB 52	4,05	3,92	4,12	4,03	0,10	2,53
PCB 101	0,28	0,23	0,25	0,26	0,03	10,59
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A2: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **06.09.2018**, nach **24 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe B1 [ng/L]	Probe B2 [ng/L]	Probe B3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,21	0,22	0,22	0,22	0,00	2,07
PCB 4	7,15	7,11	7,10	7,12	0,03	0,39
PCB 28	6,21	6,63	6,46	6,43	0,21	3,31
PCB 52	4,26	4,10	3,61	3,99	0,34	8,43
PCB 101	0,29	0,31	0,24	0,28	0,04	13,27
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A3: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **07.09.2018**, nach **48 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe C1 [ng/L]	Probe C2 [ng/L]	Probe C4 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,23	0,22	0,22	0,22	0,00	1,95
PCB 4	7,45	7,22	7,54	7,40	0,17	2,27
PCB 28	6,68	6,61	6,72	6,67	0,06	0,87
PCB 52	3,88	4,06	4,24	4,06	0,18	4,45
PCB 101	0,25	0,29	0,36	0,30	0,05	17,63
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A4: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **04.09.2018**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe D1 [ng/L]	Probe D2 [ng/L]	Probe D3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,26	0,22	0,26	0,25	0,02	8,05
PCB 4	7,32	6,39	8,18	7,30	0,90	12,30
PCB 28	6,37	3,46	5,94	5,26	1,57	29,87
PCB 52	3,91	2,00	3,84	3,25	1,08	33,28
PCB 101	0,20	0,05	0,19	0,15	0,09	58,14
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A5: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **06.09.2018, nach 24 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe E1 [ng/L]	Probe E2 [ng/L]	Probe E3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,25	0,22	0,24	0,24	0,02	7,50
PCB 4	6,89	5,94	7,00	6,61	0,58	8,82
PCB 28	6,09	3,85	5,25	5,06	1,13	22,31
PCB 52	3,89	1,72	2,83	2,81	1,08	38,49
PCB 101	0,18	0,06	0,10	0,11	0,06	55,44
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A6: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **07.09.2018, nach 48 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe F1 [ng/L]	Probe F2 [ng/L]	Probe F3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,31	0,31	0,26	0,29	0,03	9,57
PCB 4	8,13	8,30	7,77	8,07	0,27	3,33
PCB 28	6,30	6,32	5,75	6,12	0,32	5,25
PCB 52	3,55	4,00	3,79	3,78	0,23	5,97
PCB 101	0,25	0,24	0,26	0,25	0,01	3,60
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

### 8.3.2 Ibbenbüren, Ablauf Klärteich

Tabelle A7: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **04.09.2018**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe G1 [ng/L]	Probe G2 [ng/L]	Probe G3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,38	2,59	2,23	2,40	0,18	7,42
PCB 28	1,30	1,40	1,33	1,34	0,05	3,97
PCB 52	0,86	0,95	0,87	0,90	0,05	5,17
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A8: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **05.09.2018, nach 24 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe H1 [ng/L]	Probe H2 [ng/L]	Probe H3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,38	2,25	2,29	2,31	0,07	2,88
PCB 28	1,30	1,26	1,34	1,30	0,04	2,74
PCB 52	0,86	0,92	0,85	0,88	0,04	4,20
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A9: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **06.09.2018, nach 48 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe I1 [ng/L]	Probe I2 [ng/L]	Probe I3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,30	2,32	2,23	2,28	0,05	2,01
PCB 28	1,20	1,31	1,39	1,30	0,09	7,05
PCB 52	0,88	0,93	0,90	0,90	0,03	2,90
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A10: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **04.09.2018**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe J1 [ng/L]	Probe J2 [ng/L]	Probe J3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,54	2,53	2,41	2,49	0,07	2,96
PCB 28	1,52	1,31	1,43	1,42	0,11	7,42
PCB 52	1,03	0,94	1,01	0,99	0,05	4,98
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A11: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **05.09.2018, nach 24 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe K1 [ng/L]	Probe K2 [ng/L]	Probe K3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,67	2,66	2,69	2,67	0,01	0,48
PCB 28	1,39	1,38	1,51	1,43	0,08	5,26
PCB 52	0,97	0,99	0,95	0,97	0,02	1,83
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A12: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan im Labor, Aufarbeitung **06.09.2018, nach 48 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe L1 [ng/L]	Probe L2 [ng/L]	Probe L3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,27	2,71	2,23	2,40	0,27	11,06
PCB 28	1,32	1,07	1,05	1,15	0,15	13,21
PCB 52	0,98	0,97	0,90	0,95	0,04	4,61
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			