



Bericht über die Durchführung und Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahme 2019

6. Feldexperiment zur gemeinsamen Probenahme Elbe – Čelákovice, 10.09. – 11.09.2019



Teilnehmer der gemeinsamen Probenahme

Bearbeiter:

Ing. Jiří Medek, Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové
Karin Müller, NLWKN Hannover-Hildesheim
Susanne Dießner, NLWKN Direktion

In Zusammenarbeit mit:

Ing. Petr Dolének, Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové
Mgr. Pavel Hájek, PhD., Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové
Ing. Stanislav Král, Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové

Einführung

Die Vergleichbarkeit und die gute Qualität der Daten sind eine grundlegende Voraussetzung für ein qualitätsgerechtes, möglichst den tatsächlichen Zustand der Hydrosphäre widerspiegelndes Monitoring der Oberflächengewässer im internationalen Flussgebiet der Elbe. Auf der Ebene der IKSE bilden diese Daten die grundlegende Basis für die Bewertung des Zustands und der Entwicklung der Güte der Hydrosphäre im Einzugsgebiet der Elbe. Maßnahmen zur Qualitätssicherung der Probenahmen und Analysen sind ein untrennbarer Bestandteil der Tätigkeit der Labore, die in das Internationale Messprogramm Elbe eingebunden sind und nach europäischen Standards und Normen arbeiten (insbesondere EN ISO 17025/2018). Neben der Qualitätssicherung der Prüfergebnisse durch eine interne Form der Kontrolle („internal quality control“) und eine äußere Form der Kontrolle auf der nationalen Ebene („external quality control“) haben gemeinsame Qualitätssicherungsmaßnahmen für die in das Internationale Messprogramm Elbe eingebundenen Labore eine große Bedeutung. In der Vergangenheit handelte es sich insbesondere um die gemeinsame Teilnahme an Ringversuchen, bei denen jedoch in der Regel künstlich vorbereitete Modellproben analysiert werden, welche die reale Matrix des Oberflächenwassers und des Sediments nicht genau widerspiegeln. Daher wurden im Rahmen der IKSE seit Beginn der Messungen Vergleiche der Ergebnisse der Labore an realen Proben durchgeführt, z. B. der regelmäßige Vergleich der Messergebnisse für die zu untersuchenden Parameter im Grenzprofil der Elbe Schmilka/Hřensko unter den Laboren, die diese Analysen routinemäßig im Rahmen des internationalen Messprogramms gewährleisten. Gelegentlich wurden diese Vergleiche auch um weitere eingeladene Labore erweitert. Im Jahr 2009 fand zum ersten Mal ein Feldexperiment zur gemeinsamen Probenahme von Wasser aus der Elbe in Magdeburg statt. Die Probenahme hatte das Ziel, Unsicherheiten bei der analytischen Bestimmung elberelevanter Parameter sowie allen Arbeitsschritten zu ermitteln (Probenahme an sich, Vor-Ort-Messung, Probenaufbereitung vor Ort, Proben transport, Probenvorbehandlung im Labor). Anhand der Ergebnisse dieses Experiments und auf der Grundlage der Auswertung des Nutzens dieser Maßnahme wurde empfohlen, diese regelmäßig im zweijährlichen Zyklus zu wiederholen, sodass 2011 die gemeinsame Probenahme aus der Elbe in Valy, 2013 aus der Mulde in Dessau, 2015 aus der Elbe in Kolín und 2017 aus der Lausitzer Neiße in Görlitz folgten. An der zuletzt genannten gemeinsamen Probenahme beteiligten sich neben den deutschen und tschechischen Laboren zum ersten Mal auch Vertreter polnischer Labore. Die Feldexperimente mit gemeinsamer Probenahme wurden so nicht nur eine grundlegende Maßnahme der analytischen Qualitätssicherung im Rahmen des Internationalen Messprogramms Elbe, sondern auch im Zusammenhang mit der analytischen Qualitätssicherung im Rahmen der Untersuchung der Grenzgewässer und der grenzüberschreitenden Gewässer. Diese Experimente können gleichzeitig auch als eine geeignete Form für den Nachweis der Leistungsfähigkeit der Labore bei der Durchführung von Probenahmen und Analysen in Konzentrationsbereichen und Matrices, die für die Untersuchung der Beschaffenheit der Oberflächengewässer relevant sind, betrachtet werden, was einen direkten Bezug zur Anwendung der europäischen Richtlinien 2000/60/EG bzw. 2009/90/EG hat.

Feldexperiment zur gemeinsamen Entnahme von Wasserproben aus der Elbe – Čelákovice 2019

Allgemeine Informationen zur Durchführung der Maßnahme

Veranstalter des Feldexperiments, das am 10.09. und 11.09.2019 an der Elbe in Čelákovice stattfand, war der staatliche Wasserwirtschaftsbetrieb für die Elbe (Povodí Labe, státní podnik). Für das Experiment wurde ein für die tschechische mittlere Elbe charakteristischer Standort gewählt, um die reale Chance zu haben, mehr Parameter des Internationalen Messprogramms Elbe in real messbaren Konzentrationen zu erfassen.

Am ersten Tag fand in Benátky nad Jizerou ein Workshop der beteiligten Labore statt, bei dem die Erfahrungen mit in der Vergangenheit im Rahmen der internationalen Aktivitäten der IKSE durchgeführten Qualitätssicherungsmaßnahmen sowie die Ergebnisse der vorangegangenen Feldexperimente zusammengefasst wurden. Ein eigenständiger Vortrag war dem gemeinsamen Feldexperiment gewidmet, das 2017 auf der deutschen Seite an der Lausitzer Neiße in Görlitz mit einem vorgeschalteten Workshop in Marienthal stattgefunden hatte und an dem zum ersten Mal auch die in die Untersuchung der Wasserbeschaffenheit an den Grenzgewässern eingebundenen polnischen Labore teilnahmen. Die Vertreter der polnischen Labore informierten über die aktuelle Situation bei der Transformation der Wasserwirtschaft in Polen. Im Rahmen des Workshops wurden auch Informationen zum besuchten Standort des Feldexperiments und Hinweise zu seiner Durchführung gegeben, und zwar sowohl zu den Probenahmen als auch zu den anschließenden Analysen der Proben.

Am zweiten Tag fand das eigentliche Feldexperiment statt, bei dem die einzelnen Labore gleichzeitig von der Fußgängerbrücke am östlichen Rand der Stadt Čelákovice Proben nahmen. Der Platz der Labore auf der Brücke wurde per Zufall ausgelost, durch die zugeteilten Codes besteht jedoch die Möglichkeit, eventuelle Trends im Elbequerschnitt festzustellen und somit Schlussfolgerungen zur Homogenität des beprobten Querschnitts zu ziehen.

Neben der Entnahme von Wasserproben und der Bestimmung einiger Parameter direkt vor Ort, welche die einzelnen Labore selbst vorgenommen haben, wurde eine reale Elbesedimentprobe verteilt, die vom ausrichtenden Labor am 30.08.2019 an der Elbe in Valy genommen und nach der Homogenisierung der Proben durch Einfrieren konserviert worden war.

Das eigentliche Feldexperiment war ferner eine Gelegenheit zur Präsentation der Probenahmefahrzeuge und -ausrüstung, der Vor-Ort-Messungen und der Probenvorbehandlung sowie zum Erfahrungsaustausch.

An der gemeinsamen Entnahme von Elbewasser und den anschließenden Untersuchungen einer Elbewasser-Einzelprobe beteiligten sich 24 Labore – neun deutsche, acht tschechische und sieben polnische. Neben den 13 deutschen und tschechischen in das Internationale Messprogramm Elbe eingebundenen Laboren nahmen weitere drei tschechische wasserwirtschaftliche Labore – der staatliche Wasserwirtschaftsbetrieb für die March (Povodí Moravy, státní podnik) in Brno, der staatliche Wasserwirtschaftsbetrieb für die Oder (Povodí Odry, státní podnik) in Ostrava und die Aktiengesellschaft Prager Wasserversorgung und Abwasserentsorgung (Pražské vodovody a kanalizace, a. s.) –, ein deutsches Labor (Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz) und sieben polnische in die Untersuchung der Oberflächengewässer im Grenzgebiet zwischen Polen, Deutschland und Tschechien eingebundene Labore teil. Insgesamt 16 Labore erhielten je eine Sedimentprobe zur Analyse. Neben den in das Internationale Messprogramm Elbe eingebundenen Laboren wurden auch weitere wasserwirtschaftliche Labore eingeladen, die diese Analysen routinemäßig durchführen, d. h. der staatliche Wasserwirtschaftsbetrieb für die March in Brno, der staatliche Wasserwirtschaftsbetrieb für die Oder in Ostrava, die Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz und das Forschungsinstitut für Wasserwirtschaft (Výskumný ústav vodného hospodárstva) in Bratislava aus der Slowakei. Die polnischen Labore beteiligten sich an diesem Vergleich nicht, da sie Analysen des Sediments nicht routinemäßig durchführen. Durch die Teilnahme weiterer Labore, die mit Analysen von Oberflächenwasser und Sediment Erfahrungen haben, vergrößerte sich die Anzahl der Teilnehmer, was zu einer Erhöhung der Aussagekraft des Vergleichsexperiments beitrug. Gleichzeitig war es möglich, die Ergebnisse der Labore aus dem internationalen Flussgebiet Elbe mit den Resultaten der Labore aus anderen bedeutenden internationalen Einzugsgebieten – der Donau, der Oder und des Rheins – zu vergleichen.

Auswahl der Parameter sowie Probenahme- und Analysemethoden

Das Spektrum der Untersuchungsparameter im Wasser ging vom gültigen Parameterverzeichnis des Internationalen Messprogramms Elbe für das Jahr 2019 aus, wobei es auf die Parameter reduziert wurde, auf die sich die Experten der deutschen und der tschechischen Labore geeinigt hatten. Bestimmt wurden insgesamt 119 Parameter einschließlich 81 organischer Spurenstoffe. In der von den Mitarbeitern der Labore selbst entnommenen Wasser-Einzelprobe wurden vor Ort im Gelände oder anschließend im Labor allgemeine Parameter, Salzgehalte (Anionen), Nährstoffe und Summenparameter bestimmt. Bei den Metallen und Metalloiden wurde sowohl der Gesamtgehalt als auch die gelöste Form ermittelt. In das Experiment wurde auch die Bestimmung einer ganzen Reihe von spezifischen organischen Stoffen aufgenommen, einschließlich der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, Pflanzenschutzmittel und deren Metabolite, Biozide und Insektizide, Arzneimittel und Röntgenkontrastmittel, synthetischen Komplexbildner, Süßstoffe, Organozinnverbindungen, PFOS usw.

Das Spektrum der Untersuchungsparameter in der Sedimentprobe ging ebenfalls vom Parameterspektrum des Internationalen Messprogramms Elbe für das Jahr 2019 aus. Untersucht wurden insgesamt 92 Parameter. Bestimmt wurden Summenparameter (TOC), Nährstoffe (N, P), Schwermetalle und Metalloide sowie spezifische organische Stoffe, einschließlich der chlorierten Pestizide, polychlorierten Biphenyle, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, polybromierten Diphenylether, Organozinnverbindungen, Pflanzenschutzmittel und deren Metabolite (Glyphosat, AMPA), PFOS, Phthalate, Chloralkane usw. Die Bestimmung erfolgte in drei Korngrößenfraktionen, die durch Siebung gewonnen wurden (<2 mm, <63 µm und <20 µm). Zur Bestimmung der Metalle und Metalloide wurden die Fraktionen <63 µm und <20 µm genutzt, für die anderen Untersuchungen die Fraktion <2 mm. Die parallele Bestimmung der Metalle und Metalloide in den Fraktionen <63 µm und <20 µm sollte Informationen über den Einfluss der Wahl der Fraktion auf die Analyseergebnisse liefern. In Übereinstimmung mit dem Internationalen Messprogramm Elbe wurde ferner der prozentuale Anteil der Fraktionen <63 µm und <20 µm bestimmt.

Für die Probenahme, die Vor-Ort-Messungen und die analytische Bearbeitung der Proben im Labor nutzten die Labore ihre Standardmethoden, die sie für Messungen im Rahmen des Internationalen Messprogramms Elbe einsetzen. Die Wasserproben sollten doppelt bearbeitet werden und der Mittelwert wurde zur Auswertung eingeschickt. Die Sedimentproben wurden für die einzelnen Parameter bzw. Fraktionen ebenfalls doppelt bearbeitet und das Paar der Doppelwerte wurde zur Auswertung eingeschickt. Die Analyseergebnisse wurden um eine Information zur verwendeten Methode, das Analysendatum, die Bestimmungsgrenze und die Messunsicherheit ergänzt.

Statistische Auswertung des Experiments

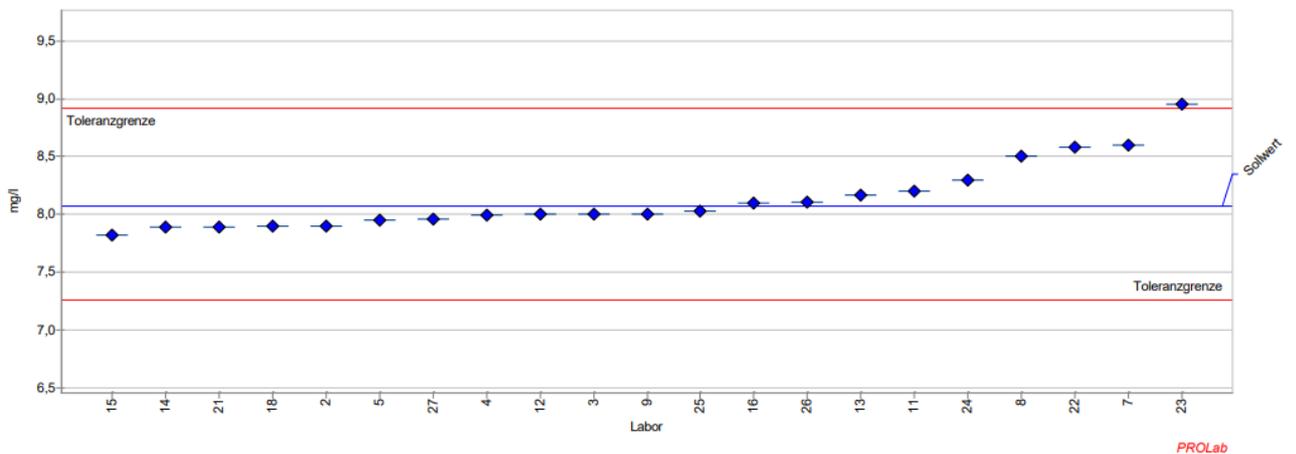
Das Feldexperiment wurde vom Labor des NLWKN Hildesheim gemäß ISO 5725-2 unter Nutzung der Ringversuchsauswertesoftware PROLab der Firma QUOData ausgewertet.

Für die einzelnen Parameter wurden mit einem robusten Verfahren als statistische Kenngrößen der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Ferner wurden die Ober- und Untergrenzen für den Vergleich der Standardabweichung und die Toleranzgrenzen sowie der Z-Score für die Bewertung der Labore festgelegt. Für die statistische Auswertung wurden grundlegende Voraussetzungen gewählt, d. h. mindestens 8 Analyseergebnisse und weniger als 25 % der Werte unter der Bestimmungsgrenze. Als Qualitätskriterium für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Labore wurde bei den Wasserproben für die Metalle und sonstigen Parameter eine relative Vergleichsstandardabweichung von < 20 %, für die organischen Stoffe (Wasser) von < 40 % bzw. für die organischen Stoffe (Sediment) von < 50 % gewählt.

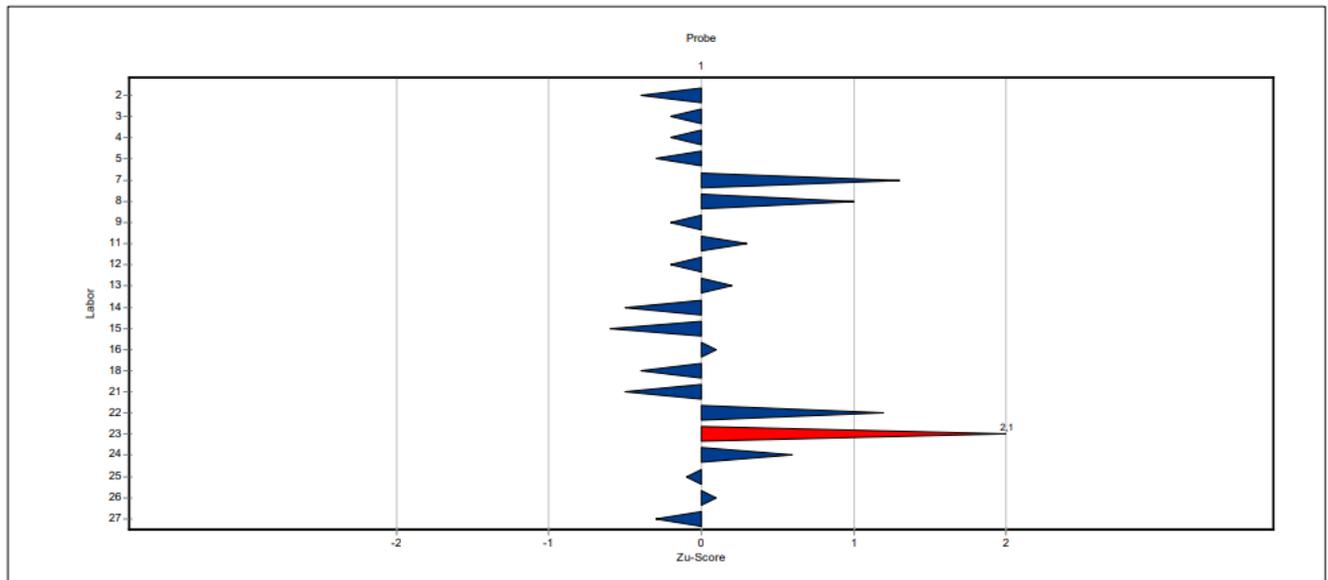
Für jeden in der entsprechenden Matrix zu untersuchenden Parameter wurden tabellarische und grafische Übersichten aller Ergebnisse einschließlich der Anzahl der Labore, die ein Ergebnis geliefert und ein quantitatives Ergebnis eingereicht haben, sowie einschließlich der grundlegenden statistischen Kenngrößen (Bezugswert, relative Standardabweichung, Toleranzgrenzen usw.) erarbeitet. Ferner wurde für jeden Parameter ein Histogramm Zu-Score versus Code des Labors und für jedes Labor ein Histogramm Zu-Score versus bewertete Parameter erstellt. In diesen Histogrammen können die einzelnen Labore anhand ihres Codes ihr Resultat mit den Gesamtergebnissen vergleichen bzw. erhalten sie eine anschauliche Übersicht über die Erfolgsrate für alle in der jeweiligen Matrix bewerteten Parameter.

IKSE/IKSO Feldexperiment 09/2019

Merkmal:	Gelöster Sauerstoff, O ₂ Rozpuštěný kyslík, O ₂ rozpuszczony tlen, O ₂	Vergleich-Stdabw. (SR): 0,20 mg/l
Probe:	Elbe, Čelákovice	Rel. Soll-Stdabw.: 5,00% (Limited)
Sollwert:	8,07 mg/l (empirischer Wert)	Soll-Stdabw.: 0,40 mg/l (Limited)
Rel. Vergleich-Stdabw. (VR): 2,54%		Toleranzbereich: 7,26 - 8,92 mg/l (Zu-Score <= 2,0)



Übersicht Zu-Scores


 Merkmal: W1-5 Gelöster Sauerstoff, O₂ / Rozpuštěný kyslík, O₂ / rozpuszczony tlen, O₂


Auswertung der Ergebnisse – Beispiele und Diskussion

Bei der Bewertung der vorläufigen Messungen an der Messstelle und bei der Auswertung der Ergebnisse des Experiments wurden keine signifikante Inhomogenität und kein Konzentrations-trend im Elbequerschnitt festgestellt, der die Ergebnisse der einzelnen Labore aufgrund ihrer Position bei der Probenahme beeinflussen würde.

Bei der Bewertung der von den einzelnen Laboren entnommenen Wasser-Einzelproben kann festgestellt werden, dass sich die relativen Standardabweichungen bei den allgemeinen Parametern, den allgemeinen An- und Kationen sowie bei einigen Summenparametern in der Regel im Bereich bis zu 10 % bewegen, in Ausnahmefällen bis zu ca. 20 % (TOC) bzw. 25 % (BSB₅, N-NH₄). Ähnlich ist die Situation bei den ausgewählten Metallen und Metalloiden. Für einige Metalle sind die relativen Standardabweichungen höher im Bereich von ca. 30 % bis 40 %, noch höher waren sie dann bei einigen Metallen in der gelösten Form nach der Filtration (63 % für Zn, 50 % für Mn). Dazu ist zu bemerken, dass angesichts des Datenmangels und von Analyseergebnissen unter der Bestimmungsgrenze nur einige Metalle und Metalloide ausgewertet werden konnten. Bei den Parametern, für die ausreichend Daten für die Anwendung des „Two one-sided t-test“ (TOST) nach DIN 38402-71 (A71) vorlagen, wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen der Filtration vor Ort und der Filtration im Labor binnen 24 Stunden ab Probenahme nachgewiesen.

Die Situation bei den organischen Stoffen wird dadurch beeinflusst, dass eine Reihe dieser Stoffe in der realen Probe nicht vorkamen bzw. die Befunde sehr niedrig waren oder unter der Bestimmungsgrenze lagen, sodass nur von einer begrenzten Anzahl an Laboren Ergebnisse geliefert wurden. Bei 86 % der untersuchten Stoffe konnte keine statistische Auswertung vorgenommen werden. Für die ausgewählten Stoffe, die ausgewertet werden konnten, bewegten

sich die relativen Standardabweichungen im akzeptablen Bereich von 15 % bis 50 %, ein höherer Wert von 83 % wurde für Naphthalin berechnet. Unter Berücksichtigung des Konzentrationsniveaus in der realen Probe kann man diese Ergebnisse für die bewerteten Stoffe als sehr gut bezeichnen.

Summenparameter und Nährstoffe im Wasser – Parameter gemäß Anlage 7 OGewV

Auswertung	TOC	BSB	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	o-PO ₄ -P	P ges.	Cl	SO ₄
	W2-3	W2-1-3	W3-1	W3-2	W3-3	W3-5	W3-6	W4-1	W4-2
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	21	22	23	23	23	23	23	23	23
Anzahl Teilnehmer (laut Design)	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	21	22	23	23	12	23	23	23	23
Sollwert [mg/l]	5,8	2,29	1,772	0,034	0,028	0,103	0,167	40,8	68,8
Soll-Standardabweichung	1,14	0,46	0,089	0,003	0,006	0,01	0,019	2	3,4
Vergleich-Standardabweichung	1,14	0,56	0,059	0,003	0,007	0,01	0,019	1,8	1,9
Relative Soll-Standardabweichung	19,62 %	20,00 %	5,00 %	9,55 %	20,00 %	9,49 %	11,54 %	5,00 %	0,05
Relative Vergleich-Standardabweichung	19,62 %	24,34 %	3,31 %	9,55 %	24,25 %	9,49 %	11,54 %	4,31 %	0,0278
Ausreißer Zu-Score ≥ 2	2	1	1	3	0	2	1	0	0

Ausgewählte Metalle und Metalloide im Wasser – Gesamtgehalt

Auswertung Gesamtgehalte	Hg	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Pb	As
	W5-1	W5-2	W5-3	W5-4	W5-5	W5-7	W5-8	W5-10
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	15	16	16	17	17	16	16	16
Anzahl Teilnehmer (laut Design)	24	24	24	24	24	24	24	24
Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	4	14	13	17	17	16	12	16
Sollwert [$\mu\text{g/l}$]		2,291	11,142	104,112	134,49	4,266	0,593	2,745
Soll-Standardabweichung		0,458	2,228	14,525	26,898	0,412	0,119	0,29
Vergleich-Standardabweichung		0,56	3,562	14,525	41,38	0,412	0,222	0,29
Relative Soll-Standardabweichung		20,00 %	20,00 %	13,95 %	20,00 %	9,66 %	20,00 %	10,55 %
Relative Vergleich-Standardabweichung		24,46 %	31,97 %	13,95 %	30,77 %	9,66 %	37,44 %	10,55 %
Ausreißer Zu-Score ≥ 2		2	1	2	3	2	3	1

Ausgewählte Metalle und Metalloide im Wasser – gelöste Form (nach Filtration)

Auswertung Gehalte nach Filtration vor Ort	Cu	Zn	Mn	Ni	As
	W5-2-1	W5-3-1	W5-4-1	W5-7-1	W5-10-1
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	18	18	17	19	18
Anzahl Teilnehmer (laut Design)	24	24	24	24	24
Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	17	8	10	19	18
Sollwert [$\mu\text{g/l}$]	1,981	6,059	4,463	3,701	2,65
Soll-Standardabweichung	0,396	1,212	0,893	0,324	0,29
Vergleich-Standardabweichung	0,41	3,795	2,208	0,324	0,29
Relative Soll-Standardabweichung	20,00 %	20,00 %	20,00 %	8,74 %	10,93 %
Relative Vergleich-Standardabweichung	20,70 %	62,63 %	49,47 %	8,74 %	10,93 %
Ausreißer Zu-Score ≥ 2	3	7	6	2	1

Ausgewählte organische Stoffe im Wasser

Auswertung Organische Parameter	Metolachlor ESA- Metabolit	Metazachlor OA-Me- tabolit	Metazachlor ESA- Meta- bolit	Fluor- anthen	Benzo (a) pyren	Benzo (b)flu- oran- then	Benzo (g,h,i)p erylen	Indeno (1,2,3- c,d) pyren	Benzo (k)flu- oran- then	Naph- thalen	EDTA
	W6-8-15	W6-8-24	W6-8-25	W6-9-1	W6-9-2	W6-9-3	W6-9-4	W6-9-5	W6-9-6	W6-9-7	W6-10-1
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	9	9	18	18	18	18	18	18	13	10
Anzahl Teilnehmer (laut Design)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	10	8	9	14	16	11	14	12	9	8	10
Sollwert [$\mu\text{g/l}$]	0,042	0,028	0,048	0,0042	0,0012	0,0017	0,001	0,001	0,0008	0,006	5,53
Soll-Standardabweichung	0,007	0,011	0,014	0,0015	0,0005	0,0007	0,0004	0,0004	0,0003	0,0024	0,92
Vergleich-Standardabweichung	0,007	0,011	0,014	0,0015	0,0006	0,0008	0,0004	0,0004	0,0003	0,005	0,92
Rel. Soll-Standardabweichung	16,66 %	39,58 %	28,66 %	35,88 %	40,00 %	40,00 %	38,89 %	35,08 %	32,78 %	40,00 %	16,59 %
Rel. Vergleich-Standardabweichung	16,66 %	39,58 %	28,66 %	35,88 %	47,27 %	44,88 %	38,89 %	35,08 %	32,78 %	83,02 %	16,59 %
Ausreißer Zu-Score ≥ 2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	2

Für die Sedimentuntersuchung wurde vom Veranstalter eine gefrostete Sedimentprobe, die an der Elbe-Messstelle Valy entnommen und anschließend homogenisiert worden war, verteilt. In der Probe sollte der Anteil der Kornfraktionen „ $<20 \mu\text{m}$ “ und „ $<63 \mu\text{m}$ “ bestimmt werden, ferner 33 Metalle, Metalloide und Elemente in den Fraktionen „ $<20 \mu\text{m}$ “ und „ $<63 \mu\text{m}$ “ sowie 59 organische Parameter in der Fraktion „ $<2 \text{mm}$ “.

Aufgrund von Datenmangel bzw. von Befunden unter der Bestimmungsgrenze konnten die Ergebnisse für einige Metalle und Metalloide statistisch nicht ausgewertet werden bzw. die Auswertung konnte teilweise nur für eine Fraktion erfolgen (La, Li, Na, Sc, S, Te, Tl, Th, Ti,

Sn, Zn). Bei der Bestimmung der ausgewählten Metalle und Metalloide bewegten sich die relativen Standardabweichungen meist im Bereich von 10 % bis 30 % sowohl für die Fraktion „<20 µm“ als auch für die Fraktion „<63 µm“. Höhere Werte wurden für Aluminium (55 % und 39 %), Kalium (72 % und 49 %), Selen (49 % und 45 %) und Natrium (146 %) ermittelt. Die relativen Standardabweichungen für den Anteil der Kornfraktionen „<20 µm“ und „<63 µm“ an der Gesamtprobe“ bewegten sich um 30 %.

Von den 59 organischen Parametern konnten lediglich 23 Parameter statistisch ausgewertet werden, bei den übrigen war die Datenlage nicht ausreichend bzw. lagen die Befunde unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die relativen Standardabweichungen bewegten sich für die chlorierten Pestizide im Bereich von 37 % (HCB) bis 66 % (p,p'-DDD), für die polychlorierten Biphenyle im Bereich von 40 % (PCB 28) bis 57 % (PCB 180), für die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Bereich von 30 % (Dibenzo(a,h)anthracen) bis 67 % (Anthracen) bzw. bis 78 % (Fluoren). Bei den Analysen der Fraktion „<2 mm“ verwiesen einige Labore auf die problematische Homogenität der Probe, was sich im Schwanken der Ergebnisse bei der doppelten Bestimmung zeigte. Eine Ursache könnte die konkret verwendete, spezifische Probenvorbereitung der teilnehmenden Labore sein. Vom Veranstalter wurde kein einheitlich normiertes Verfahren angegeben, ob ein feines Mahlen der getrockneten Probe vorzunehmen oder zu unterlassen ist. Ein Verzicht des Mahlens bei der Probenvorbereitung könnte Ursache für eine Inhomogenität der Probe und schwankende Werte bei Doppelbestimmungen darstellen. Dieser Schritt war vom Veranstalter nicht vorgeschrieben, weil die Labore ihr eigenes routinemäßig eingesetztes Verfahren der Probenvorbereitung und -analyse nutzen sollten.

Beim Vergleich mit den Analyseergebnissen des Sediments aus dem Jahr 2015 ist festzustellen, dass die relativen Standardabweichungen ähnlich und somit keine bedeutenderen Veränderungen eingetreten sind.

Ausgewählte Metalle und Metalloide im Sediment – Fraktion „<20 µm“

Metalle im Sediment (F20)	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	Sollwert	Soll-Standardabweichung	Vergleich-Standardabweichung	Rel. Soll-Standardabweichung	Rel. Vergleich-Standardabweichung	Ausreißer Z-score ≥ 2
Pb	14	14	86,47	14,37	14,37	0,1662	0,1662	1
Cd	14	14	2,1	0,42	0,493	0,2	0,2349	0
Ni	14	14	47,22	6,49	6,49	0,1374	0,1374	1
Hg	14	14	1,172	0,205	0,205	0,1751	0,1751	0
As	14	14	20,95	2,23	2,23	0,1066	0,1066	0
Cr	14	14	177,4	21,7	21,7	0,1222	0,1222	1
Cu	14	14	86,71	7,92	7,92	0,0913	0,0913	0
Zn	14	14	627,9	97,9	97,9	0,1559	0,1559	0
Al	9	9	41 957	8 391	23 190	0,2	0,5527	3
Sb	9	9	2,062	0,412	0,666	0,2	0,3228	0
Ba	11	11	363,3	71,6	71,6	0,197	0,197	1
Be	11	11	2,549	0,51	0,518	0,2	0,2031	0
Ca	9	9	11 261	962	962	0,0854	0,0854	0
Fe	14	14	36 738	3 670	3 670	0,0999	0,0999	1
K	8	8	9 237	1 847	6 660	0,2	0,721	2
Co	12	12	14,78	1,42	1,42	0,096	0,096	0
Mg	9	9	7 791	1 442	1 442	0,1852	0,1852	1

Metalle im Sediment (F20)	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	Sollwert	Soll-Standardabweichung	Vergleich-Standardabweichung	Rel. Soll-Standardabweichung	Rel. Vergleich-Standardabweichung	Ausreißer Z-Score ≥ 2
Mn	14	14	556,4	65	65	0,1168	0,1168	1
P	9	9	1703	161	161	0,0945	0,0945	0
Se	10	8	2,064	0,413	1,01	0,2	0,4892	1
U	10	10	2,218	0,444	0,509	0,2	0,2294	1
V	11	11	64,71	12,94	18,56	0,2	0,2868	1
Ag	8	8	8,111	0,589	0,589	0,0726	0,0726	0

 Ausgewählte Metalle und Metalloide im Sediment – Fraktion „<63 μm “

Metalle im Sediment (F63)	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	Sollwert	Soll-Standardabweichung	Vergleich-Standardabweichung	Rel. Soll-Standardabweichung	Rel. Vergleich-Standardabweichung	Ausreißer Z-Score ≥ 2
Pb	15	15	70,17	9,94	9,94	14,16 %	14,16 %	1
Cd	15	15	1,682	0,301	0,301	17,88 %	17,88 %	0
Ni	15	15	40,32	7,15	7,15	17,74 %	17,74 %	0
Hg	14	14	0,978	0,123	0,123	12,59 %	12,59 %	1
As	15	15	17,28	2,88	2,88	16,66 %	16,66 %	0
Cr	15	15	144,2	25,4	25,4	17,63 %	17,63 %	0
Cu	15	15	72,24	4,96	4,96	6,86 %	6,86 %	2
Zn	15	15	498,8	87,7	87,7	17,57 %	17,57 %	0
Al	10	10	40 246	8 049	15 878	20,00 %	39,45 %	2
Sb	10	10	1,969	0,394	0,477	20,00 %	24,24 %	1
Ba	12	12	339,5	67,9	81,7	20,00 %	24,06 %	2
Be	11	11	2,23	0,446	0,536	20,00 %	24,01 %	0
Ca	10	10	11 530	1 045	1 045	9,06 %	9,06 %	1
Fe	15	15	31 647	2 964	2 964	9,36 %	9,36 %	1
K	9	9	8 388	1 678	4 128	20,00 %	49,21 %	4
Co	13	13	12,79	1,92	1,92	15,04 %	15,04 %	0
Mg	10	10	6 883	1 141	1 141	16,58 %	16,58 %	0
Mn	15	15	493	50,4	50,4	10,22 %	10,22 %	1
Na	9	8	348,9	69,8	509,7	20,00 %	146,07 %	4
P	10	10	1 499	144	144	9,62 %	9,62 %	0
Se	11	8	1,784	0,357	0,809	20,00 %	45,34 %	4
U	11	11	2,216	0,443	0,716	20,00 %	32,29 %	2
V	13	13	57,42	11,48	18,2	20,00 %	31,69 %	3
Sn	8	8	8,473	1,695	1,759	20,00 %	20,76 %	2
Ag	8	8	6,707	0,566	0,566	8,44 %	8,44 %	0

Anteil der Kornfraktion „<63 µm“ und „<20 µm“

Anteil Kornfraktion (F20, F63)	Anteil <20-Fraktion	Anteil <63-Fraktion
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	11
Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	10	11
Sollwert [%]	9,7	13,2
Soll-Standardabweichung	2,9	3,69
Vergleich-Standardabweichung	3,22	3,69
Relative Soll-Standardabweichung	30,00 %	28,00 %
Relative Vergleich-Standardabweichung	33,23 %	28,00 %
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	2	2

Organische Stoffe im Sediment - TOC, HCB, DDX, PCB

Auswertung Organik (TOC, HCB, DDX, PCB)	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	Sollwert [µg/kg]	Soll-Standardabweichung	Vergleich-Standardabweichung	Rel. Soll-Standardabweichung	Rel. Vergleich-Standardabweichung	Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen
TOC	11	11	10 270	2 646	2 646	25,77 %	25,77 %	0
Hexachlorbenzen	12	8	1,59	0,58	0,58	36,68 %	36,68 %	1
p,p'-DDD	12	8	3,27	1,31	2,16	40,00 %	66,09 %	2
p,p'-DDT	13	12	2,27	0,91	1,41	40,00 %	61,90 %	4
PCB-138	12	12	3,22	1,29	1,70	40,00 %	52,99 %	3
PCB-153	12	12	3,80	1,52	2,07	40,00 %	54,57 %	3
PCB-180	12	12	3,81	1,53	2,17	40,00 %	56,96 %	3
PCB-28	13	13	3,37	1,34	1,34	39,68 %	39,68 %	2
PCB-52	13	13	2,40	0,96	1,01	40,00 %	42,16 %	2

Organische Stoffe im Sediment – polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Auswertung Organik (PAK)	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	Anzahl der Labore mit quantitativen Werten	Sollwert [µg/kg]	Soll-Standardabweichung	Vergleich-Standardabweichung	Rel. Soll-Standardabweichung	Rel. Vergleich-Standardabweichung	Anzahl der Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen
Anthracen	12	11	122,2	82,4	82,4	67,4 %	67,4 %	0
Benzo(a)pyren	12	12	300,6	120,2	147,5	40,0 %	49,1 %	0
Benzo(b)fluoranthren	12	12	355,8	132	132	37,1 %	37,1 %	0
Benzo(g,h,i)perylen	12	12	223,0	89,2	119,8	40,0 %	53,7 %	1
Benzo(k)fluoranthren	12	12	176,5	70,6	91,1	40,0 %	51,6 %	0
Fluoranthren	12	12	746,3	298,5	304,3	40,0 %	40,8 %	0
Indeno(1,2,3-cd)pyren	12	12	201,1	71,3	71,3	35,5 %	35,5 %	1
Phenanthren	12	12	473,7	296	296	62,5 %	62,5 %	0
Benzo(a)anthracen	12	12	352,3	140,9	185,7	40,0 %	52,7 %	1
Chrysen	12	12	347,2	138,9	166,4	40,0 %	47,9 %	0
Dibenz(a,h)anthracen	12	11	58,0	17,5	17,5	30,3 %	30,3 %	2
Fluoren	12	11	61,2	48,0	48,0	78,5 %	78,5 %	0
Pyren	12	12	581,6	232,7	304	40,0 %	52,3 %	0

Anhand der für die Gehalte der Metalle und Metalloide in der gefriergetrockneten Probe in den Fraktionen „<63 µm“ und „<20 µm“ ausgewerteten Daten wurde eine Übersicht mit den mittleren Konzentrationen für die einzelnen Parameter zusammengestellt, die einen Beitrag zu der Diskussion leisten soll, welche Auswirkungen der Wechsel zu einer anderen Fraktion in Folge der geänderten gesetzlichen Bestimmungen auf der deutschen Seite auf die historischen Ergebnisreihen haben kann. Der Vergleich des Gehalts der Metalle in beiden Fraktionen wurde für eine erweiterte Anzahl von Parametern von 22 Metallen und Metalloiden sowie für Phosphor, gesamt erarbeitet. Aus dieser Übersicht geht hervor, dass die Mittelwerte der meisten untersuchten Parameter in der Fraktion „<63 µm“ um ca. 10 bis 20 % niedriger als in der Fraktion „<20 µm“ sind. Eine geringere Differenz gab es bei Aluminium, Barium und Antimon (um ca. 5 % niedriger), bei Calcium und Uran wurde kein Unterschied nachgewiesen (siehe beigefügte Tabelle). Die aufgeführten Ergebnisse korrespondieren mit den Schlussfolgerungen der vergangenen Experimente, als bei den vorherigen Vergleichen im Jahr 2011 für 8 Parameter (Hg, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, As) die Werte in der Fraktion „<63 µm“ um ca. 15 bis 25 % niedriger als in der Fraktion „<20 µm“ waren und im Jahr 2015, als die Werte in der Fraktion „<63 µm“ für die genannten Metalle um ca. 10 bis 15 % niedriger als in der Fraktion „<20 µm“ ausfielen.

Vergleich der Konzentrationen der Metalle in den Fraktionen „<20 µm“ und „<63 µm“

Metalle im Sediment	Einheit	Fraktion < 20 µm	Fraktion < 63 µm	F63/F20 [%]
Hg	mg/kg	1,2	1,0	83
Cu	mg/kg	86,7	72,2	83
Zn	mg/kg	627,9	498,8	79
Cd	mg/kg	2,1	1,7	80
Ni	mg/kg	47,2	40,3	85
Pb	mg/kg	86,5	70,2	81
Cr	mg/kg	177,4	144,2	81
As	mg/kg	21,0	17,3	82
Al	mg/kg	41 957,0	40 246,0	96
Sb	mg/kg	2,1	2,0	95
Ba	mg/kg	363,3	339,5	93
Be	mg/kg	2,5	2,2	87
Ca	mg/kg	11 261,0	11 530,0	102
Fe	mg/kg	36 738,0	31 647,0	86
K	mg/kg	9 237,0	8 388,0	91
Co	mg/kg	14,8	12,8	87
Mg	mg/kg	7 791,0	6 883,0	88
Mn	mg/kg	556,4	493,0	89
P	mg/kg	1 703,0	1 499,0	88
Se	mg/kg	2,1	1,8	86
U	mg/kg	2,2	2,2	100
V	mg/kg	64,7	57,4	89
Ag	mg/kg	8,1	6,7	83

Fazit

Ziel der gemeinsamen Entnahme von Wasserproben war die statistische Auswertung der Analysenergebnisse der einzelnen Labore unter Einbeziehung aller notwendigen Arbeitsschritte von der Probenahme an sich, der Probenaufbereitung vor Ort, dem Transport der Proben, ihrer Vorbehandlung im Labor bis zu den eigentlichen Analysen und ihrer Auswertung. Die Sedimentproben wurden einheitlich vom Veranstalter genommen und vorbereitet, sodass das Ziel des gemeinsamen Experiments in der Beurteilung und statistischen Auswertung der Vergleichbarkeit der Laboranalysen und -verfahren für die Feststoffphase einschließlich ihrer Vorbehandlung im Labor (so, wie sie die Labore routinemäßig durchführen) bestand. Die Analysenergebnisse für die Metalle und Metalloide in den beiden verschiedenen Korngrößenfraktionen können genutzt werden, um das Verhältnis der Konzentrationen der Analyten in diesen unterschiedlichen Fraktionen zu prüfen, wobei die Anzahl der untersuchten Parameter bedeutend erweitert worden ist.

In den Vergleich der Proben wurden ausgewählte Parameter, die im Internationalen Messprogramm Elbe enthalten sind, sowie ferner neu zu untersuchende Parameter in Übereinstimmung mit den aktuell gültigen europäischen und anderen Empfehlungen (z. B. Watch List) einbezogen, die im Falle der Wasserproben 119 Parameter umfassten, von denen 54 (d. h. 45 %) statistisch vollständig ausgewertet werden konnten, und im Falle der Sedimentproben 92 Parameter, von denen sich 45 (d. h. 49 %) statistisch vollständig auswerten ließen. Die Parameter, die nicht statistisch ausgewertet werden konnten, kamen in den realen Proben

nicht oder in sehr niedrigen Konzentrationen vor, so dass sie nur von einzelnen Laboren bestimmt wurden bzw. die eingereichten Ergebnisse unter der Bestimmungsgrenze lagen und somit keine Datensätze gewonnen wurden, die sich mit der genutzten Methode seriös auswerten ließen.

Die Analysenergebnisse der Proben bestätigten die Schlussfolgerungen der vorangegangenen gemeinsamen Feldexperimente, die das gute Niveau der in das Internationale Messprogramm Elbe eingebundenen Labore, die Effizienz der gemeinsamen Maßnahmen zur Qualitätssicherung der Arbeit dieser Labore sowie die Qualität der von ihnen produzierten Daten nachwiesen, was eine der Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit der Daten im internationalen Einzugsgebiet der Elbe ist. Gegenüber den vergangenen Experimenten ist kein signifikanter Trend bei den relativen Standardabweichungen zu erkennen, d. h. die Labore weisen langfristig ausgeglichene Leistungen auf. Sehr wertvoll war die Tatsache, dass am Experiment auch die in die Untersuchung der Grenzgewässer eingebundenen polnischen Labore sowie weitere eingeladene wasserwirtschaftliche Labore teilnahmen. Ihre Teilnahme trug zur Erhöhung der Aussagekraft des Vergleichsexperiments bei und bedeutete einen fachlichen Bezug zu anderen bedeutenden europäischen Einzugsgebieten – der Oder, der Donau und des Rheins. Die Auswertung des gemeinsamen Feldexperiments wurde durch die pandemische Situation beeinträchtigt, was die Kommunikation zwischen dem Veranstalter des Experiments und dem Bearbeiter der Ergebnisse erschwerte sowie die Diskussion über die Ergebnisse bei einem geplanten Treffen der Labore unmöglich machte, das auf Grund der pandemischen Einschränkungen nicht stattfinden konnte.

Die breite Palette der im Rahmen des gemeinsamen Experiments gewonnenen Daten ist für die beteiligten Labore eine sehr wertvolle Informationsquelle, die sich sowohl als Bestätigung des Niveaus der Labore als auch zum Auffinden eventueller Defizite und problematischer Parameter nutzen lässt, auf deren Beseitigung die Labore ihre Aufmerksamkeit richten können. Insgesamt lässt sich feststellen, dass das Experiment seinen Zweck erfüllt hat und von Nutzen war. In Übereinstimmung mit den Empfehlungen der Expertengruppe SW der IKSE und des Arbeitstreffens der Hydrochemiker sollte es als Qualitätssicherungsmaßnahme im Rahmen des Internationalen Messprogramms Elbe auch in den nächsten Jahren wiederholt werden, falls möglich, auf trilateraler deutsch-tschechisch-polnischer Basis.

Anlage:

Liste der beteiligten Labore

Anlage: Liste der beteiligten Labore

Labor		Wasser	Sedi- ment
Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové	CZ	X	X
Povodí Vltavy, státní podnik Praha	CZ	X	
Povodí Vltavy, státní podnik Plzeň	CZ	X	X
Povodí Ohře, státní podnik Teplice	CZ	X	X
Povodí Odry, státní podnik Ostrava	CZ	X	X
Povodí Moravy, státní podnik Brno	CZ	X	X
Výzkumný ústav vodohospodářský TGM v. v. i. Praha	CZ	X	
Pražské vodovody a kanalizace Praha	CZ	X	
Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Nossen	DE	X	X
Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt Wittenberg	DE	X	X
Landeslabor Berlin-Brandenburg Berlin	DE	X	X
Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg	DE	X	X
NLWKN Hildesheim	DE	X	X
NLWKN Lüneburg	DE	X	X
NLWKN Stade	DE	X	X
Landeslabor Schleswig-Holstein Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume	DE	X	X
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie Jena-Göschwitz	DE		X
Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz	DE	X	X
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Gorzow Wielkopolski	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Jelenia Góra	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Legnica	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Szczecin	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Walbrzych	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Wroclaw	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Zielona Góra	PL	X	
Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava	SK		X