



## **Bericht über die Durchführung und Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahmen 2009**



Teilnehmer am Feldexperiment vom 31.08. – 01.09.2009 in Magdeburg

### Bearbeiter:

Frau Dr. Karla Ludwig-Baxter, HU Hamburg  
Frau Dr. Birgitt Schumacher, HU Hamburg  
Frau Dr. Angelika Mleinek, LHW Sachsen-Anhalt  
Herr Dr. Schillings, LHW Sachsen-Anhalt

## Einführung

Um die in der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) enthaltenen Forderungen zur Überwachung der Oberflächengewässer zu erfüllen, wurde im Einzugsgebiet der Elbe ein internationales Messprogramm aufgestellt, das jährlich fortgeschrieben wird.

Voraussetzung für eine Bewertung der Daten im Elbeinzugsgebiet ist, dass die von den zuständigen Laboren gewonnenen Ergebnisse von guter Qualität und vergleichbar sind. Von der EU wurde im August 2009 die Richtlinie 2009/90/EG der Kommission vom 31. Juli 2009 zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustandes gemäß der WRRL in Kraft gesetzt. Die Richtlinie 2009/90/EG regelt die Anforderungen an die mit der Untersuchung beauftragten Labore und legt Mindestleistungskriterien fest. Die Länderlabore müssen ihre Kompetenz für die Parameter in den Konzentrationsbereichen nachweisen, die für die Messprogramme repräsentativ sind.

Qualitätssicherungsmaßnahmen werden innerhalb der IKSE seit Beginn der Messungen durch die Labore durchgeführt.

2009 wurden als Qualitätssicherungsmaßnahmen eine Vergleichsuntersuchung an einem Sediment aus der Elbe und ein Feldexperiment an der Elbe organisiert.

### 1. Vergleichsuntersuchung an einem Sediment aus der Elbe

#### Allgemeine Informationen zur Durchführung

Für die Vergleichsuntersuchung standen zwei Proben zur Verfügung: (1) ein Elbesediment und (2) ein Standard für die Bestimmung der schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (SHKW). Die Sedimententnahme aus der Elbe erfolgte am 25.06.2009 bei Hitzacker durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG). Die BfG hat die Proben aufbereitet und an die Labore versandt.

Als Untersuchungsmethoden waren alle Verfahren zugelassen, die die Teilnehmer im Rahmen ihrer Monitoringprogramme einsetzen.

Die Ergebnisse wurden im Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg (HU Hamburg) ausgewertet. Als Auswertemethode wurde die Q-Methode (robuste Statistik) angewandt und für die Bestimmung des Gesamtmittelwertes der Hampel-Schätzer eingesetzt. Für die Berechnungen diente das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB".

Der Abschlussbericht steht im Internet unter <http://www.hamburg.de/ringversuche> unter der Rubrik „Ringversuchsberichte“ zur Einsicht und zum Download bereit.

An der Maßnahme haben sich 19 Labore beteiligt.

#### Auswertung der Ergebnisse

- Elemente des Internationalen Messprogramms Elbe 2010

Dies betrifft: Hg, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd, Ni, Pb, Cr, As, V, Co, U

Die Ergebnisse zeigen eine gute Reproduzierbarkeit. Die relative Vergleichsstandardabweichung (VR) liegt zwischen 5 und 20 %. Bei den nasschemischen Verfahren ist für die meisten Elemente keine Abhängigkeit vom Aufschluss oder von den Analysenverfahren erkennbar. Die Röntgenfluoreszenzmethode (XRF-Methode) liefert häufig höhere Ergebnisse als die nasschemischen Verfahren.

- Elemente aus dem Sondermessprogramm

Für folgende Elemente ist nur ein geringer Einfluss der Probenaufbereitung oder der chemischen Analyse zu erkennen: Be, B, Mo, P, Se, Ag, Ti, Sn.

Phosphor lässt sich mit einem hohen Gehalt von 1922 mg/kg sehr gut bestimmen (VR 7,3%). Bei den anderen Elementen ergeben sich relative Vergleichsstandardabweichungen zwischen 14 % und 33 %. Angesichts der niedrigen Gehalte der Elemente kann dies als befriedigend angesehen werden.

Bei den Elementen Al, Ba, Ti ist der Einfluss des Aufschlusses auf das Analysenergebnis groß und in der Grafik deutlich erkennbar dargestellt:

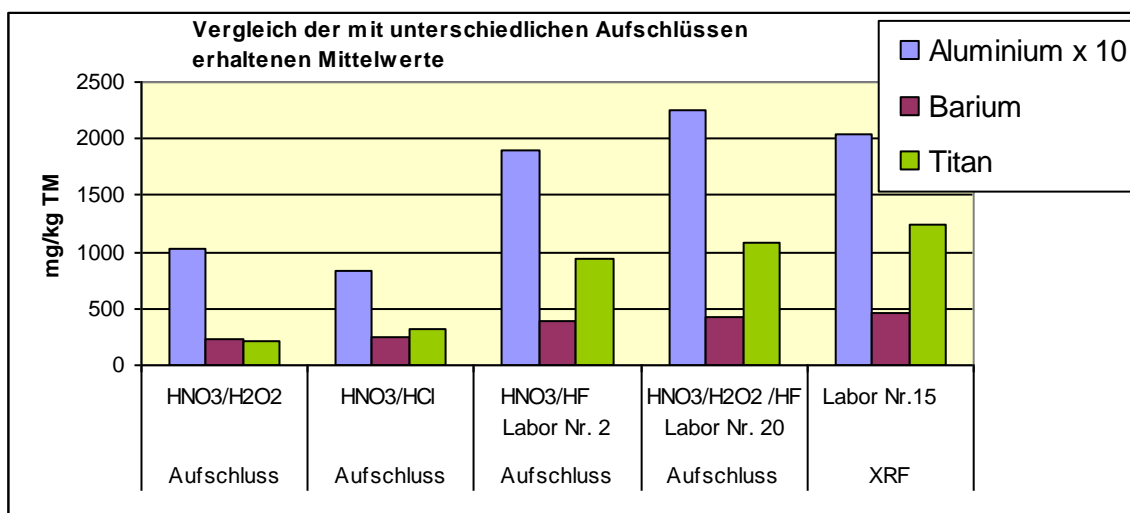


Abb. 1: Vergleich der mit unterschiedlichen Aufschlüssen erhaltenen Mittelwerte bei den Elementen Al, Ba, Ti

Für die Umsetzung des nationalen und Internationalen Messprogramms Elbe ist es somit wichtig, dass sich die Elbelabore an die vereinbarte Probenaufbereitung halten.

- SHKW

Die Analytik der SHKW im Sediment ist mit größeren Schwierigkeiten verbunden. Bei den Chlorbenzenen liegen die relativen Vergleichsstandardabweichungen zwischen 29% und 75%. Die geringen Konzentrationen von Hexachlorcyclohexan (HCH) führten dazu, dass nur wenige Ergebnisse vorliegen und mit einer hohen relativen Vergleichsstandardabweichung zwischen 45% und 115% bestimmt wurden.

Die DDT-Gruppe (Gruppe der Dichlordiphenyltrichlorethane) dagegen weist höhere Konzentrationen auf, die relativen Vergleichsstandardabweichungen liegen dementsprechend niedriger zwischen 18% und 33 %. Ausnahme ist das p,p-DDD mit einer relativen Vergleichsstandardabweichung von 55%.

Die PCB-Gruppe (Gruppe der polychlorierten Biphenyle) bietet dem gegenüber ein einheitliches Bild. Bei Konzentrationen im unteren µg/kg-Bereich werden relative Vergleichsstandardabweichungen um 30% erreicht.

Die Sollwerte des SHKW-Standards liegen zwischen 50 und 150 µg/l. Diese Sollwerte sind im Mittel gut wiedergefunden worden.

- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Ergebnisse der meisten PAK-Verbindungen weisen zufriedenstellende relative Vergleichstandardabweichungen zwischen 11 und 39 % auf. Ausnahmen sind Dibenzo(ah)anthracen (DBA - 60,5 %) und Indeno(1,2,3-cd)pyren (49,7%). Die hohe Standardabweichung beim DBA ist vermutlich auf den geringen Gehalt der Verbindungen in der Probe zurückzuführen.

- Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen sind in der untersuchten Sedimentprobe so niedrig, dass sie für viele Labore unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. So gibt es für PBDE 28 und PBDE 154 jeweils nur ein Ergebnis oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Ergebnisse der anderen PBDE-Verbindungen weisen hohe Streuungen auf.

### **Fazit:**

Die Untersuchung von Sedimenten bzw. Schwebstoffen in Fließgewässern stellt hinsichtlich der analytischen Qualitätssicherung eine besondere Herausforderung dar. Teilweise liegen für die Analytik keine standardisierten Methoden vor. Die Aufbereitung der Proben ist auf Grund der spezifischen Matrix von besonderer Bedeutung. Ringversuche an gewässerspezifischen Proben werden nicht angeboten. Deshalb ist die Durchführung von Vergleichsmessungen zwischen den Laboren, die die Monitoringprogramme der Länder in den Flussgebieten umsetzen, von großer Wichtigkeit.

Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung eines Elbesediments im Jahr 2009 hat gezeigt, dass die Parametergruppe der Elemente mit einer guten Reproduzierbarkeit bestimmt werden kann. Bei einzelnen Elementen hat die Auswahl des Aufschlusses einen erheblichen Einfluss auf das Analysenergebnis. Innerhalb des Internationalen Messprogramms Elbe haben die Labore sich bei der Auswahl des Aufschlusses auf HNO<sub>3</sub>/HCl bzw. HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verständigt. Dieser Aufschluss sollte auch bei der Aufnahme weiterer Elemente in das Internationale Messprogramm Elbe verwendet oder, bei auftretenden Minderbefunden, gesondert vereinbart werden.

Bei den organischen Stoffgruppen bereitet die Analytik wie erwartet größere Schwierigkeiten. Ursachen sind zum Teil die niedrigen Konzentrationen. Die Leistungsfähigkeit der Analysentechnik hat hier ihre Grenzen und es bedarf in einigen Laboren der Anschaffung neuer, teurer Spezialanalysengeräte.

Für die Gruppe der HCH's und der PBDE besteht weiterer Bedarf für Qualitätssicherungsmaßnahmen.

In Einzelfällen liegen Analysenergebnisse außerhalb des Toleranzbereiches. Diese Labore sollten ihre Analytik selbstkritisch überprüfen.

Die beschriebenen Vergleichsuntersuchungen an der festen Matrix sollten für spezifische Parametergruppen und zur Untersuchung des Einflusses der Korngrößen fortgesetzt werden.

## **2. Durchführung eines Feldexperiments an der Elbe vom 31.08. – 01.09.2009**

### Allgemeine Informationen zur Durchführung

Erstmals wurde durch die Elbelabore ein gemeinsames Feldexperiment durchgeführt. Das Ziel bestand darin, bei der Untersuchung elberelevanter Parametergruppen die Messunsicherheit einschließlich der Arbeitsschritte Probenahme, Vor-Ort-Messung, Probenaufbereitung vor Ort und Probentransport zu ermitteln.

Es wurde vereinbart, die gleiche Technik und die Methoden einzusetzen, die auch sonst bei der Umsetzung des Internationalen Messprogramms Elbe angewandt werden.

Die Proben wurden am 01.09.2009 auf der Sternbrücke in Magdeburg entnommen. Hierzu wurden den Probenahmeteams im Bereich der Strommitte Plätze zugewiesen.

An der Probenahme haben sich 12 Labore beteiligt. Ein weiteres Labor hat Proben von einem Teilnehmer erhalten und die vereinbarten Laboruntersuchungen durchgeführt.

Außerdem erhielten die Teilnehmer eine homogenisierte Probe zu Vergleichszwecken, aus der der Gehalt des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) und die Elemente gesamt bestimmt wurden.

Die Einzeldaten können beiliegender Anlage 1 entnommen werden.

Insgesamt wurden 1113 Daten bestimmt, die einer statistischen Bewertung unterzogen wurden. Der Anteil der Ausreißer ist mit 2,5 % niedrig. Nach Eliminierung der Ausreißer wurde von allen Parametern (Voraussetzung mindestens 4 Einzelwerte) der Mittelwert und die relative Standardabweichung (RSD) bestimmt.

### Auswertung der Ergebnisse

- Probenahme und Homogenität der Proben im Querschnitt der Elbebrücke

Mit Ausnahme der Leitfähigkeit - verursacht durch den Salzgehalt der Saale - wurde bei keinem weiteren Parameter ein Trend im Elbequerschnitt festgestellt. Dies belegt, dass die Probenahmeposition keinen nachweisbaren Einfluss auf die Analysenergebnisse der ausgewählten Parameter hat.

Zum Nachweis der Probenahmequalität wurde parallel zu den Proben der Probenahmeteams eine Probe über den gesamten Probenahmezeitraum durch den Veranstalter entnommen und homogenisiert. Diese Probe wurde an die Labore verteilt und ebenfalls auf TOC und den Gehalt Elemente gesamt untersucht.

Die Schwankungen zwischen den Ergebnissen der homogenisierten Probe und den von den Laboren einzeln entnommen Proben bei diesen Parametern sind gering, so dass der Einfluss der Probenahme auf die Messunsicherheit zu vernachlässigen ist.

- Vor-Ort-Parameter und Summenparameter

Die relative Standardabweichung (RSD) bei den Vor-Ort-Parametern liegt zwischen 2,1 und 6,4 %. Diese geringe Abweichung belegt, dass der Einsatz der Vor-Ort-Messgeräte einschließlich ihrer Kalibrierung mit einer geringen Messunsicherheit behaftet ist.

Beim TOC beträgt die RSD in den von den Laboren entnommenen Proben 9,4 % und in der homogenisierten Probe 11 % und ist somit als „gut“ einzuschätzen. Der Parameter ist weder durch die Probenahme noch durch die Analytik mit einer wesentlichen Messunsicherheit behaftet.

Für die abfiltrierbaren Stoffe beträgt die RSD 15 %. Dies ist für einen Parameter, bei dem die Probenahme, die Auswahl des Filtermaterials und der hohe manuelle Aufwand mögliche Fehlerquellen darstellen, ein gutes Ergebnis.

Die RSD für den Parameter AOX (Adsorbierbare organisch gebundene Halogene) ist unerwartet hoch. Auf Grund der Ergebnisse von Ringanalysen war mit dieser Größenordnung nicht zu rechnen.

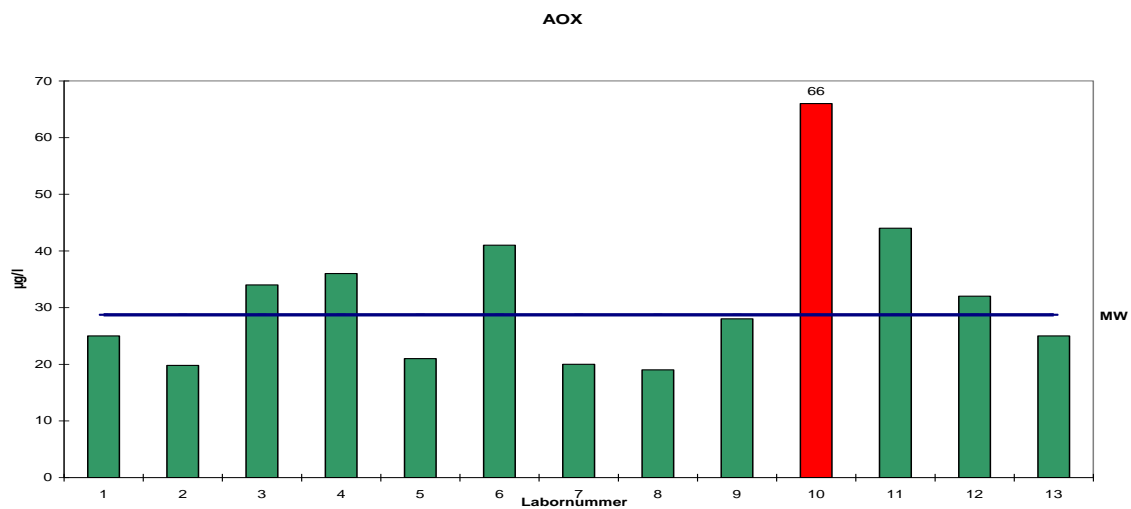


Abb. 2: Ergebnisse der AOX-Bestimmung

- SHKW

Bei den SHKW lagen bis auf Einzelbefunde bei Hexachlorbenzen und  $\alpha$ -Hexachlorcyclohexan alle Ergebnisse unter den Bestimmungsgrenzen. Eine statistische Auswertung konnte deshalb nicht vorgenommen werden.

Die Untersuchungsergebnisse belegen im Vergleich zur Umweltqualitätsnorm (UQN) nach Richtlinie 2008/105/EG, dass diese Stoffgruppe in der wässrigen Phase in der Elbe nicht relevant ist. Bis auf Einzelfälle liegen die Bestimmungsgrenzen der Labore = oder < UQN, so dass es analytisch in der Wasserphase keine Defizite gibt.

- PAK

Bei den PAK betrug die durchschnittliche RSD 46 % mit einem Maximum von 64 %. Im Vergleich dazu betrug die durchschnittliche RSD bei dem 2. europäischen Feldexperiment des JRC an der Donau 2008 (CMA 2) 113 %. Die Ergebnisse des Feldexperiments an der Elbe sind als gut einzuschätzen.

Der Vergleich mit den UQN zeigt, dass beim Mittelwert der Parameter Benzo(g,h,i)perylen und Indeno(1,2,3-c,d)pyren die UQN um ca. das Doppelte überschritten wird. Bei 3 Laboren lagen die Bestimmungsgrenzen über der UQN. Wie auch aus anderen Quellen bekannt, gibt es bei den beiden aufgeführten Parametern Probleme bei der Erreichung der Bestimmungsgrenze < 30 % UQN.

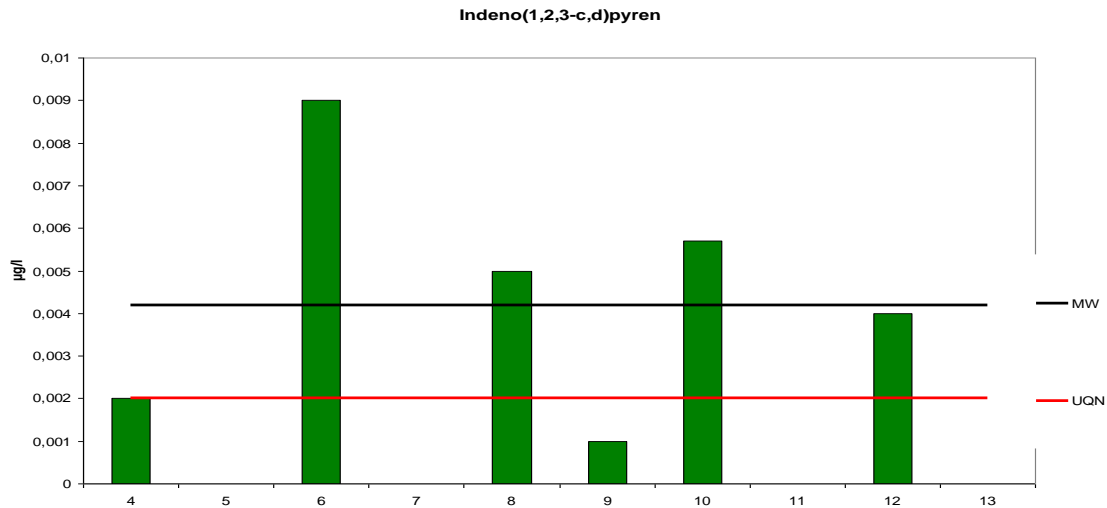


Abb. 3: Ergebnisse der Bestimmung von Indeno(1,2,3-c,d)pyren in Relation zur UQN

- Arzneistoffe

Ibuprofen wurde nur von einem Labor in einer Konzentration von 0,012 µg/l gefunden. Bei Diclofenac gab es 4 Positivbefunde mit einem Mittelwert von 0,022 µg/l und einer RSD von 40 % und bei Carbamazepin gab es 9 Positivbefunde mit einem Mittelwert von 0,089 µg/l und einer RSD von 28 %.

Die Analytik der Arzneistoffe lopamidol (5 Labore), lopromid (3 Labore) und Sulfamethoxazol (4 Labore) war zu diesem Zeitpunkt nur von wenigen Laboren eingearbeitet worden. Für lopamidol wurden 3 Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,23 µg/l ermittelt. Für lopromid liegen lediglich 2 Werte von 0,055 und 0,063 µg/l vor. Für Sulfamethoxazol konnte eine statistische Auswertung vorgenommen werden. Der Mittelwert liegt bei 0,036 µg/l mit einer RSD von 39 %.

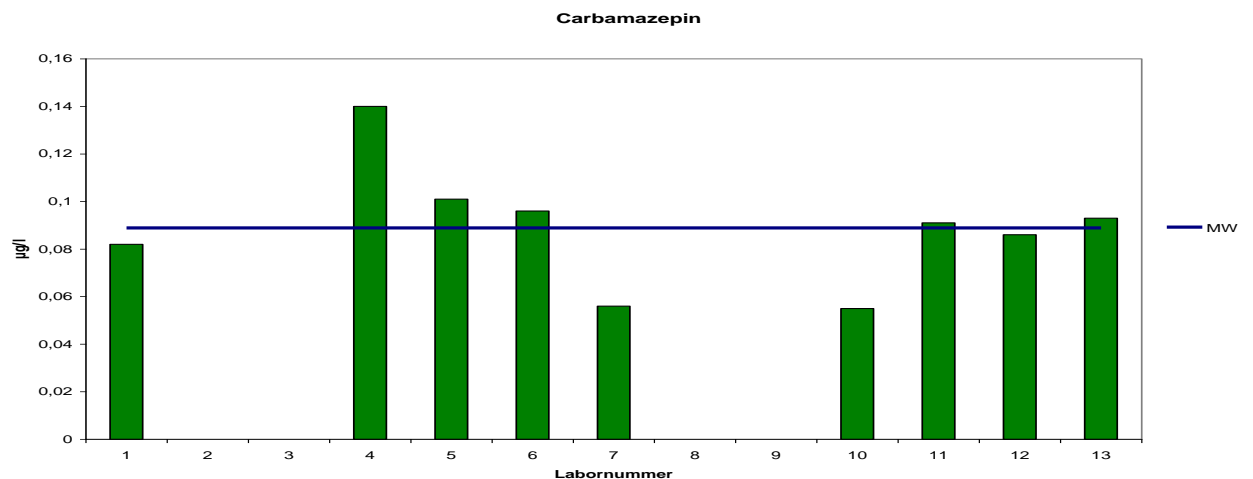


Abb. 4: Ergebnisse der Bestimmung von Carbamazepin

- Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) / Nitrilotriessigsäure (NTA)

Beide Parameter wurden mit einer RSD bei EDTA von 23 % und bei NTA von 44 % erfolgreich untersucht, wobei beim NTA auf Grund der niedrigeren Konzentrationen nur 6 reelle Messwerte vorlagen.

- Elemente

Für die Bestimmung der Elemente gesamt wurde innerhalb der IKSE-Labore zur Probenaufbereitung eine einheitliche Verfahrensweise abgestimmt. Die Probe wird lediglich angesäuert und dann frühestens nach 24 Stunden vermessen.

Für alle Elemente gesamt wurde eine durchschnittliche RSD von 19 % ermittelt. Die Schwankungsbreite liegt zwischen 4,9 % (Mn) und 38 % (Al) und ist als gut einzuschätzen.

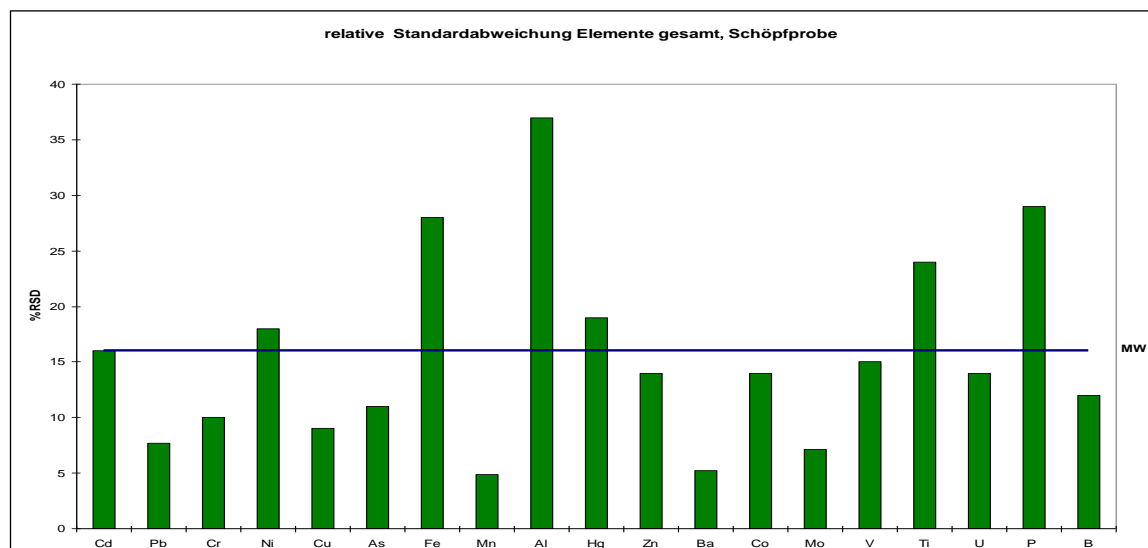


Abb. 5: Schwankungsbreite der Bestimmung der Elemente gesamt aus der Schöpfprobe

Im Weiteren sind als Beispiel die Messergebnisse der einzelnen Labore beim Gesamtgehalt von Cadmium und Nickel im Vergleich zur UQN aufgeführt.

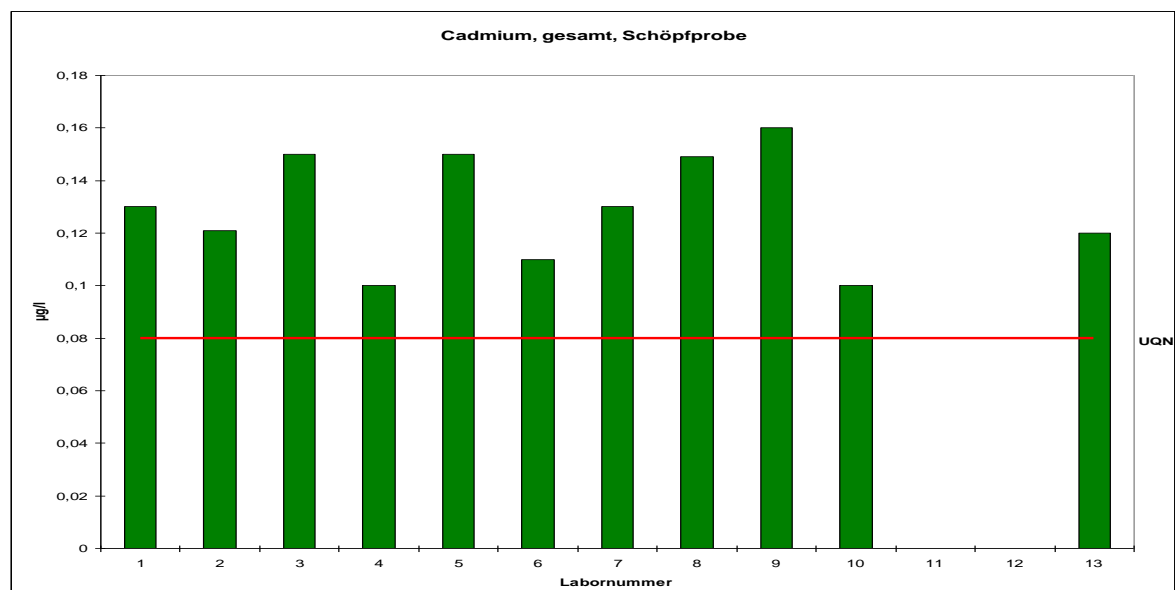


Abb. 6: Ergebnisse der Bestimmung von Cadmium, gesamt aus der Schöpfprobe in Relation zur UQN



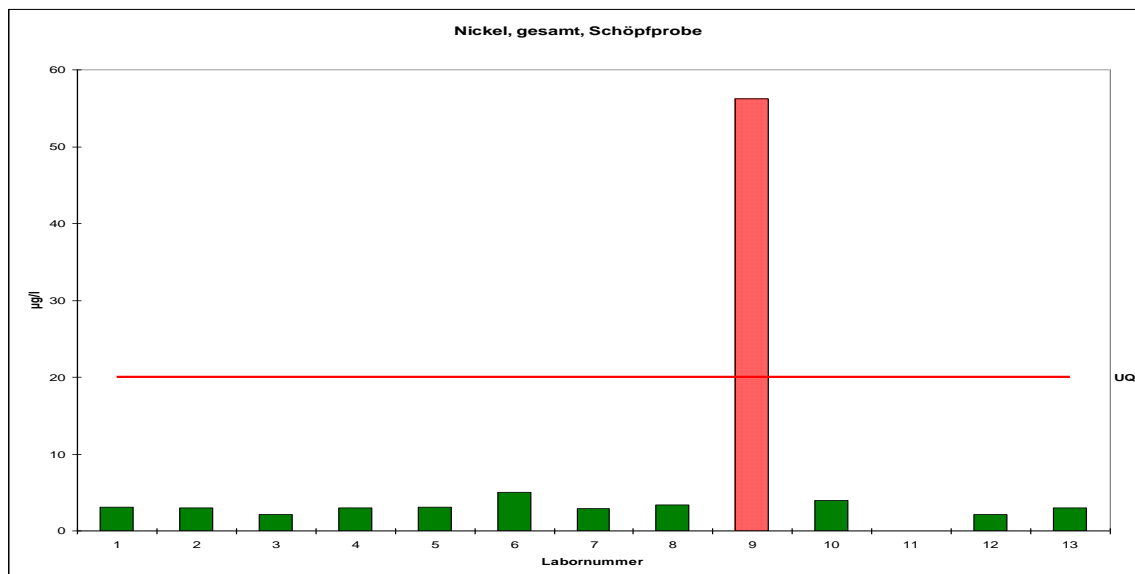


Abb. 7: Ergebnisse der Bestimmung von Nickel, gesamt aus der Schöpfprobe in Relation zur UQN

Bei der homogenisierten Probe beträgt die durchschnittliche RSD 21 % und ist somit vergleichbar mit der von den Laboren selbst entnommenen Probe.

Erstmals wurden in einem so breiten Umfang die Parametergruppe „Elemente gelöst“ im Rahmen einer Qualitätssicherungsmaßnahme bestimmt, da diese Parametergruppe erst neu in das Internationale Messprogramm Elbe aufgenommen wurde. Mit diesen Untersuchungen sollte der Einfluss der Filtration auf die Analysenergebnisse untersucht werden.

Der Praxistest hat gezeigt, dass die RSD mit durchschnittlich 23 % und einer Schwankung zwischen 6,8 % (Mo) und 58 % (Al) nur unwesentlich höher ist als bei der Parametergruppe Elemente gesamt. Der Einfluss der Filtration auf die Ergebnisse ist somit nicht als relevant anzusehen. Eine Ausnahme stellt Bor gelöst dar. Dieser Parameter ist 2010 noch nicht Bestandteil des Internationalen Messprogramms Elbe. Hier müssen noch einzelne Labore nach geeignetem Filtermaterial suchen.

Das Ergebnis ist auch deshalb von Bedeutung, da gemäß Richtlinie 2008/105/EG die UQN für die 4 Elemente Cd, Pb, Ni und Hg für den gelösten Anteil gelten. Die Ergebnisse für diese vier Elemente sehen wie folgt aus.

- Für Pb gelöst wurden nur 3 reelle Messwerte ermittelt. Die anderen Werte lagen unter der Bestimmungsgrenze. Die Bestimmungsgrenzen wiederum liegen deutlich unter der UQN von 7,2 µg/l.
- Für Cd gelöst lagen 5 Messwerte vor mit einem Mittelwert von 0,04 µg/l. Nur bei einem Labor lag die Bestimmungsgrenze über der UQN von 0,08 µg/l.
- Für Ni gelöst wurden 9 reelle Messwerte bestimmt mit einem Mittelwert von 2,36 µg/l. Dieser liegt deutlich unter der UQN von 20 µg/l. Alle Bestimmungsgrenzen der Labore bei diesem Parameter liegen wesentlich unter der UQN.
- Beim Hg gelöst wurde nur ein Messwert von 0,009 µg/l gewonnen. Die Messwerte der anderen 11 Labore lagen unter der Bestimmungsgrenze. Diese wiederum entsprach der UQN von 0,05 µg/l bzw. lag darunter.

**Fazit:**

Das erste Feldexperiment hat gezeigt, dass bei dem gewählten Ansatz der Einfluss der Probenahme, der Probenaufbereitung vor Ort und des Probenverkehrs auf die Qualität der Untersuchungsergebnisse der Elbelabore als gering erscheint.

Auch die Messung der Vor-Ort-Parameter ist zufriedenstellend.

Nicht zufriedenstellend war die Analyse des Summenparameters AOX. Defizite gab es noch bei der Einarbeitung der Analytik für die Arzneistoffe.

In Einzelfällen werden die Forderungen der Richtlinie 2009/90/EG dahingehend nicht erfüllt, dass die Bestimmungsgrenze nicht  $< 30 \%$  der UQN beträgt. Hier muss nach Lösungsmöglichkeiten gesucht werden.

Die Richtlinie 2008/105/EG gibt für die UQN keine Angaben zur Probenaufbereitung bzw. Analysenmethode vor. Es ist deshalb unerlässlich, für eine Vergleichbarkeit der Daten diese Randbedingungen festzulegen und einzuhalten.

Die Labore, bei denen Ausreißer aufgetreten sind, müssen nach den Ursachen suchen.

Eine Wiederholung des Feldexperiments ist im 2. Halbjahr 2011 in Tschechien vorgesehen.

**Schlussfolgerungen aus den Qualitätssicherungsmaßnahmen an Elbproben im Jahr 2009:**

- Die Ergebnisse dieser Untersuchungen belegen die Leistungsfähigkeit der an der Umsetzung des Internationalen Messprogramms Elbe beteiligten Labore für die Entnahme und Aufbereitung von Fließgewässerproben und die anschließende analytische Bestimmung der Parametergruppen vor-Ort-Parameter, Summenparameter, SHKW, PAK, Arzneimittel und Komplexbildner, Elemente gesamt und gelöst.
- Die Ergebnisse belegen weiterhin die Kompetenz der Labore bei der Untersuchung von Sedimenten/Schwebstoffen für die Parametergruppen. SHKW und Pentachlorbenzen, PBDE, PAK sowie Schwermetalle und weitere Elemente.
- Die Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahmen, an natürlichen Elbproben können zur Einschätzung der analytischen Kenndaten und somit zur Erfüllung der Forderungen der Richtlinie 2009/90/EG der Kommission vom 31. Juli 2009 zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustandes gemäß der WRRL genutzt werden.
- Die bisher im Rahmen der Umsetzung des Internationalen Messprogramms Elbe durchgeführten Qualitätssicherungsmaßnahmen sind eine wichtige Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Daten innerhalb des Elbeinzugsgebietes. Sie haben sich als äußerst effizient erwiesen und sollten in regelmäßigen Abständen fortgesetzt werden.
- Bei weiteren Vorhaben sollten insbesondere neu in das Internationale Messprogramm Elbe aufzunehmende Stoffe und Stoffgruppen, bei denen die Anforderungen an die analytischen Kenndaten noch nicht erfüllt sind, berücksichtigt werden.

## **Anlage 1**

# **Daten aus dem gemeinsamen Feldexperiment vom 31.08. – 01.09.2009 an der Elbe im Profil Sternbrücke in Magdeburg**