

1. Allgemeiner Teil

Der 13. länderübergreifende Ringversuch hatte die Bestimmung von Chlorpestiziden in Grundwasser zum Thema. In einzelnen handelte es sich bei den zu bestimmenden Verbindungen um Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDD, p,p'-DDT, α -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Endrin und Hexachlorbenzol. Für die Bestimmung der 9 Einzelstoffe waren nur die Methoden DIN EN ISO 6468 (DEV F1) : 1997-02 sowie die DIN 38407-F2 : 1993-02 zugelassen. Die Festlegung auf diese Verfahren bedeutete für die Teilnehmer die strikte Anwendung der Liquid-liquid-Extraktion als Probenvorbereitungsschritt und den Einsatz eines ECD für die Detektion der Verbindungen. Jeder Teilnehmer bekam wie üblich drei Niveaus; pro Niveau wurden jeweils zweimal 1 L dotiertes (synthetisch hergestelltes) Grundwasser versandt. Die Proben wurden von der Herstellung bis zur Übergabe an die Labore kontinuierlich auf 4°C gekühlt. Der Versand erfolgte unter Zusatz von Kühlakkus.

Bundesweit haben an diesem Ringversuch ca. 160 Labore teilgenommen. Als Ringversuchsveranstalter traten die Bundesländer Baden-Württemberg und Hamburg auf.

Die **Rahmenbedingungen** des Ringversuchs wurden innerhalb der LAWA abgesprochen und für beide Veranstalter verbindlich festgelegt:

- Als **Matrix** diente (synthetisches) Grundwasser; dieses wurde in Hamburg aus Deionat unter Zusatz geeigneter Salze hergestellt.
- Jeder Teilnehmer bekam drei **Niveaus** zur Untersuchung. Dabei wurden die Konzentrationsbereiche der Proben so festgelegt, dass unterschiedliche analytische Schwierigkeitsgrade bei den Proben der beiden Veranstalter ausgeschlossen waren.
- Für alle Parameter wurde eine mindestens zu erreichende **untere Grenzen des Arbeitsbereiches** von 0,010 µg/l festgelegt.
- Als **Bestimmungsmethoden** standen den Teilnehmern die beiden o. a. Methoden zur Verfügung.
- Das versandte Volumen (2L pro Niveau) war für eine Doppelbestimmung ausgelegt; pro Parameter sollte jedoch nur ein Wert abgegeben werden.
- Die Durchführung, Aus- und Bewertung des Ringversuchs erfolgte gemäß den Kriterien des LAWA-AQS-Merkblattes A-3¹.

Von der Behörde für Wissenschaft und Gesundheit wurden neben den in Hamburg ansässigen Laboren Teilnehmer aus den Bundesländern Berlin, Brandenburg, Bremen, Niedersachsen, Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Schleswig-Holstein und Thüringen versorgt. Insgesamt belief sich das Teilnehmerfeld für diesen Ringversuch in Hamburg auf **71 Labore**.

Der fristgerechte Eingang der **schriftlichen Ergebnisse** bei den RV-Veranstaltern bis zum 22.11.2004 musste von den Laboren sichergestellt werden. Von den 71 Teilnehmern gaben 62 Labore gültige Daten ab. Von den Teilnehmern, deren Daten nicht in die Auswertung eingingen, lieferten vier keine Daten, vier Teilnehmer wandten zur Detektion MS an, ein Teilnehmer gab trotz Nachfrage keine Methode an.

¹ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Erich Schmidt Verlag, Berlin

2. Auswertung

Als Auswertemethode wurde die Q-Methode² (robuste Statistik) angewandt und für die Bestimmung des Gesamtmittelwertes der Hampel-Schätzer³ eingesetzt. Für die Berechnungen diente das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"^{**}. Für die **Bewertung** der Teilnehmer wurden **Z_u-Scores** verwendet. Die Z_u-Scores⁴ sind modifizierte Z-Scores, die gegenüber den herkömmlich verwendeten Z-Scores den Vorteil der "gerechteren" Festlegung der Toleranzniveaus haben. Da diese asymmetrisch zum Gesamtmittelwert angeordnet sind, wird bewirkt, dass Labors mit zu geringen Wiederfindungsraten nicht bevorzugt werden. Außerdem kann die untere Toleranzgrenze nie kleiner Null werden. Für die Ermittlung der **Toleranzgrenzen** wurde Z = 2 zugrunde gelegt. Um zu verhindern, dass die so ermittelten Toleranzgrenzen für die überprüfte Untersuchungsmethodik zu weit oder zu eng liegen, wurden für die relativen Standardabweichungen Unter- sowie Obergrenzen festgelegt (siehe Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Ober- und Untergrenzen der relativen Vergleichsstandardabweichungen

Parameter	untere Grenze STD rel. [%]	obere Grenze STD rel. [%]
Alle Einzelstoffe	12,5	25,0

3. Bewertungsgrundlagen

Als Bewertungskriterien wurden die im Folgenden aufgeführten Kriterien angewandt:

Für eine erfolgreiche Teilnahme müssen

- **mindestens 80 % der abgegebenen Werte (Parameter-Niveau-Kombinationen, d. h. hier 22 von insgesamt 27) eines Labors innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und**
- **mindestens 80 % der Parameter (d. h. hier 8 von 9) erfolgreich bestimmt sein (mindestens 2 von 3 Werten).**

Als nicht erfolgreich gelten:

- (1) nicht bestimmte Parameter,
- (2) Werte, die mit „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereiches“ angegeben werden,
- (3) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren,
- (4) Werte, die mit einem zu den vorgegebenen Analysenverfahren abweichenden Verfahren ermittelt worden sind und
- (5) Werte, die nicht innerhalb der vorgegebenen Frist beim Veranstellen eintrafen.

² Uhlig, S. (1997), Robust estimation of variance components in the 1-way random effect model with maximum breakdown point. Industrial statistics. Ed Kitsos und Edler. Physica Heidelberg.

³ Huber, Peter J., Robust Statistics, John Wiley

* Fa. Quodata, Dresden

⁴ Uhlig, S. und Henschel, P. Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

4. Beschreibung der Proben

Für die Herstellung der Proben wurde synthetisches Grundwasser mit den neun chlororganischen Pestizidverbindungen dotiert. Die künstliche Matrix wurde aus Deionat gewonnen, dem Neutralsalze im für Grundwasser charakteristischem Konzentrationsbereich zugesetzt wurden. Um die Identifikation der Einzelstoffe praxisgerechter zu gestalten, wurden den Ansätzen jeweils drei weitere Komponenten zugefügt. Dabei handelte es sich um die Verbindungen β -HCH, p,p'-DDE und Heptachlor. Eine Angabe sowie Quantifizierung dieser „Störsubstanzen“ war für diesen Ringversuch nicht vorgesehen. Um unterschiedliche Probenkombinationen versenden zu können, wurden statt drei insgesamt sechs Probenansätze hergestellt. Die Herstellung der Niveaus erfolgte durch Dotierung mit berechneten Mengen dafür geeigneter Standards. Die Homogenität jedes Probenansatzes wurde durch Entnahme und Messung mehrerer Proben pro Ansatz getestet. Weiterhin wurden Stabilitätstest über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt. Alle Tests ergaben zufriedenstellende Resultate. Die Proben wurden vom Zeitpunkt der Abfüllung bis zur Abgabe an die Teilnehmerlabore kontinuierlich auf ca. 4 °C gekühlt und mit Eilversand unter Zugabe von ca. 5 Kühlakkus pro Paket an die Teilnehmer verschickt. Die Kühlung erfolgte als reine Vorsichtsmaßnahme; bei den Kontrollmessungen erwiesen sich ungekühlt aufbewahrte Proben ebenso stabil wie die gekühlten.

5. Diskussion der Ergebnisse

In den unten aufgeführten Tabellen 5.1 bis 5.3 sind die Endkennndaten der Probenniveaus zu ersehen. Die Anzahl der Labore, deren Daten zur Berechnung der Kennndaten verwendet wurde, liegt pro Niveau zwischen 29 und 33. Da nur ein Wert pro Parameter gefordert war, entspricht diese Zahl auch der maximal vorliegenden Anzahl an Messwerten. Neben den mittels des Hampel-Schätzers berechneten Mittelwerten sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen (SR rel.) aufgeführt. In den Tabellen 5.4 und 5.5 sind die Mittelwerte sowie die relativen Vergleichsstandardabweichungen der einzelnen Parameter für alle Niveaus ersichtlich.

Tabelle 5.1 : Endkennndaten Niveau 1 und Niveau 2

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Hampel-Schätzer) [$\mu\text{g/l}$]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte Hampel-Schätzer) [$\mu\text{g/l}$]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Aldrin	31	0,0284	25,0 (28,2)	31	0,0444	25,0 (36,3)
Dieldrin	31	0,0267	25,0 (28,3)	31	0,0316	25,0 (34,9)
p,p'-DDD	31	0,0291	25,0 (37,1)	31	0,0407	25,0 (31,7)
p,p'-DDT	31	0,0274	25,0 (41,5)	31	0,0362	25,0 (39,7)
Endrin	31	0,0259	25,0 (30,4)	31	0,0287	25,0 (37,6)
α -HCH	31	0,0237	25,0 (37,0)	31	0,0361	25,0 (42,3)
γ -HCH	31	0,0273	25,0 (32,1)	31	0,0331	25,0 (40,6)
δ -HCH	31	0,0256	25,0 (41,2)	31	0,0263	25,0 (33,3)
HCB	31	0,0184	25,0	31	0,0208	25,0 (40,3)

Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den empirischen, d. h. unlimitierten Vergleichsstandardabweichung.

Tabelle 5.2 : Endkenndaten Niveau 3 und Niveau 4

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Hampel-Schätzer) [µg/l]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Hampel-Schätzer) [µg/l]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Aldrin	31	0,120	25,0	29	0,144	25,0 (30,4)
Dieldrin	31	0,190	25,0 (27,4)	29	0,219	25,0 (26,6)
p,p'-DDD	31	0,119	23,5	29	0,158	25,0 (30,3)
p,p'-DDT	31	0,193	22,8	29	0,236	25,0 (31,8)
Endrin	31	0,133	25,0 (25,1)	29	0,115	25,0 (34,1)
α-HCH	31	0,108	23,8	29	0,137	25,0 (27,1)
γ-HCH	31	0,194	25,0 (28,4)	29	0,225	25,0 (29,0)
δ-HCH	31	0,142	25,0 (31,6)	29	0,112	25,0 (26,7)
HCB	31	0,084	25,0 (25,6)	29	0,071	25,0 (27,5)

Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den empirischen, d. h. unlimitierten Vergleichsstandardabweichung.

Tabelle 5.3 : Endkenndaten Niveau 5 und Niveau 6

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Hampel-Schätzer) [µg/l]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Hampel-Schätzer) [µg/l]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Aldrin	31	0,173	18,0	33	0,315	25,0 (26,8)
Dieldrin	31	0,292	25,0 (26,2)	33	0,133	24,6
p,p'-DDD	31	0,186	15,7	33	0,296	20,9
p,p'-DDT	31	0,313	25,0 (37,3)	33	0,160	25,0 (34,8)
Endrin	31	0,241	21,6	33	0,254	24,4
α-HCH	31	0,152	18,6	33	0,274	24,8
γ-HCH	31	0,316	22,4	33	0,134	24,5
δ-HCH	31	0,268	25,0 (26,9)	33	0,290	25,0 (36,9)
HCB	31	0,156	21,0	33	0,164	25,0 (28,9)

Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den empirischen, d. h. unlimitierten Vergleichsstandardabweichung

Tab. 5.4 Mittelwerte [µg/l] der Parameter in den Niveaus 1 bis 6

Parameter	Niv. 1	Niv. 2	Niv. 3	Niv. 4	Niv. 5	Niv. 6
Aldrin	0,0284	0,0444	0,120	0,144	0,173	0,315
Dieldrin	0,0267	0,0316	0,190	0,219	0,292	0,133
p,p'-DDD	0,0291	0,0407	0,119	0,158	0,186	0,296
p,p'-DDT	0,0274	0,0362	0,193	0,236	0,313	0,160
Endrin	0,0259	0,0287	0,133	0,115	0,241	0,254
α-HCH	0,0237	0,0361	0,108	0,137	0,152	0,274
γ-HCH	0,0273	0,0331	0,194	0,225	0,316	0,134
δ-HCH	0,0256	0,0263	0,142	0,112	0,268	0,290
HCB	0,0184	0,0208	0,084	0,071	0,156	0,164

Tab. 5.5 Relative Standardabweichungen [%] der Parameter in den Niveaus 1 bis 6

Parameter	Niv. 1	Niv. 2	Niv. 3	Niv. 4	Niv. 5	Niv. 6
Aldrin	25,0 (28,2)	25,0 (36,3)	25,0	25,0 (30,4)	18,0	25,0 (26,8)
Dieldrin	25,0 (28,3)	25,0 (34,9)	25,0 (27,4)	25,0 (26,6)	25,0 (26,2)	24,6
p,p'-DDD	25,0 (37,1)	25,0 (31,7)	23,5	25,0 (30,3)	15,7	20,9
p,p'-DDT	25,0 (41,5)	25,0 (39,7)	22,8	25,0 (31,8)	25,0 (37,3)	25,0 (34,8)
Endrin	25,0 (30,4)	25,0 (37,6)	25,0 (25,1)	25,0 (34,1)	21,6	24,4
α -HCH	25,0 (37,0)	25,0 (42,3)	23,8	25,0 (27,1)	18,6	24,8
γ -HCH	25,0 (32,1)	25,0 (40,6)	25,0 (28,4)	25,0 (29,0)	22,4	24,5
δ -HCH	25,0 (41,2)	25,0 (33,3)	25,0 (31,6)	25,0 (26,7)	25,0 (26,9)	25,0 (36,9)
HCB	25,0	25,0 (40,3)	25,0 (25,6)	25,0 (27,5)	21,0	25,0 (28,9)

Bei Betrachtung der relativen Standardabweichungen fällt auf, dass diese für fast alle Verbindungen der Niveaus 1, 2 und 4 zum Teil beträchtlich über der vorgegebenen Obergrenze der Vergleichsstandardabweichung von 25,0 % liegen. Für Dieldrin, p,p'-DDT und δ -HCH sind die Streuungen sogar für mindestens fünf der sechs Niveaus größer als 25,0 %. Dieses Ergebnis deutet an, dass die Güte der Analytik der Chlorpestizide in diesem Fall nicht den Anforderungen der Ringversuchsveranstalter (LAWA) entspricht. In einer Vergleichsstudie, die die AQS-Baden-Württemberg in 2003 mit 46 Laboratorien durchführte, liegen die Werte der entsprechenden Verbindungen deutlich niedriger. Allerdings war dort keine strikte methodische Vorgabe erfolgt.

Gründe für die hier in diesem Maß streuenden Werte sind z. Z. nicht konkretisierbar. Als eine Möglichkeit können komplexe Prozesse in Injektorsystemen angenommen werden, die bei den hier vorgegebenen Verfahren nicht mittels isopenmarkierter interner Standards kompensiert werden können.

6. Die verwendeten Messmethoden

Als Bestimmungsmethoden waren bei diesem Ringversuch nur die Methoden DEV F1 und F2 zugelassen. 33 Laboratorien wandten für die Bestimmung der Chlorpestizide die F1 an, 30 Labore arbeiteten gemäß der F2. Da sich die beiden Methoden prinzipiell nicht unterscheiden, müssen Unterschiede in den Ergebnissen einer methodenspezifische Auswertung rein zufällig sein bzw. von der jeweiligen Zusammensetzung der Labore abhängen. Im Anhang befindet sich eine methodenspezifische Auswertung mit Tabellen und Graphiken. Hier wurden F1- und F2-Anwenderdaten für Mittelwerte und relativer Vergleichsstandardabweichungen der Verbindungen Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDT, γ -HCH, δ -HCH und HCB gegenübergestellt. Während sich beim Aldrin, Dieldrin und HCB keine wesentlichen Unterschiede feststellen lassen, scheint für p,p'-DDT, γ - und δ -HCH ein Trend zu höheren Wiederfindungen bei den Anwender der F1-Methode vorzuliegen.

7. Zusammenfassung

Der 13. länderübergreifend veranstaltete Ringversuch diente zur Bestimmung der neun Chlorpestizide Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDD, p,p'-DDT, α -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Endrin und Hexachlorbenzol in Grundwasser. Als Bestimmungsverfahren waren dabei nur die DIN EN ISO 6468 (DEV F1) : 1997-02 sowie die DIN 38407-F2 : 1993-02 zugelassen. Damit waren die Teilnehmer auf die Anwendung der Lö-

sungsmittel-Extraktion sowie von Elektroneneinfangdetektoren festgelegt. Aus Gründen der Praxisrelevanz wurden dem Komponentenmix drei weitere Chlorpestizidverbindungen (Heptachlor, β -HCH und p,p'-DDE) zugegeben, was den Laboratorien jedoch vorab nicht mitgeteilt wurde. Eine sorgfältige Identifikation der einzelnen zu bestimmenden Peaks bei den Teilnehmern war daher erforderlich. Der Ringversuch wurde von den Bundesländern Hamburg und Baden-Württemberg veranstaltet; insgesamt wurden dabei ca. 160 Labore versorgt, Hamburg betreute davon 71 Teilnehmer. Jeder Teilnehmer hatte drei Proben unterschiedlicher Konzentrationen zu untersuchen. Durch die Herstellung von insgesamt sechs Niveaus war es möglich, unterschiedliche Probenkombinationen für die einzelnen Teilnehmer zusammenzustellen. Die mittels robuster Statistik (Q-Methode/Hampel-Schätzer) durchgeführte Auswertung der Messdaten zeigte in Bezug auf die Streuungen keine zufriedenstellenden Resultate. Die Vergleichsstandardabweichungen für die einzelnen Verbindungen lagen überwiegend über der vorgegebenen Obergrenze von 25%. Ob die als „Störsubstanzen“ zugegebenen Verbindungen im Einzelfall einen negativen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Messungen ausübten, da eventuell Verwechslungen mit den zu bestimmenden Komponenten auftraten oder Überlagerungen nicht erkannt oder keine korrekte Integration erfolgte, kann an dieser Stelle nur vermutet werden. Alle neun Parameter des Ringversuchs sowie die insgesamt 27 Parameter-Niveau-Kombinationen (PNK) konnten für die Bewertung der Niveaus herangezogen werden. Die Bewertung wurde anhand von Z_u -Scores vorgenommen. Als Bewertungskriterium wurde $Z = 2$ gewählt. 13 der insgesamt 62 Laboratorien haben diese Kriterien nicht erfüllt. Das entspricht damit einem Anteil von 21,0 %; die Erfolgsquote liegt entsprechend bei 79,0 %.