

## **Ringversuch zur Bestimmung von Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen nach Klärschlammverordnung**

### **1. Allgemeiner Teil**

Dieser Ringversuch dient als eine Grundlage für die Benennung/Anerkennung eines Teilnehmerlabors als geeignete Messstelle für die Bestimmung der PCDD/F nach § 3 Absatz 6 der Klärschlammverordnung vom 15.04.92. Er wurde von den Ländern Hamburg und Nordrhein-Westfalen in Kooperation durchgeführt. Die Teilnehmerzahl belief sich auf insgesamt 22; 21 Labore lieferten Messergebnisse ab.

In der versandten Klärschlammprobe waren die Konzentrationen der 17 Kongenere in jeweils zwei Untersuchungen zu ermitteln. Weiterhin war der TEQ (nach NATO/CCMS) zu berechnen. Die Probenvorbereitungs- und Messmethoden sollten sich dabei an der Klärschlammverordnung ausrichten. Die von den Labors angewandten Methoden für Probenvorbereitung, clean-up sowie die Anwendung von hoch- oder niedrigauflösender MS bzw. der Einsatz von  $^{13}\text{C}$ -Standards wurden abgefragt und zusammenfassend im Text dargestellt.

Die Auswerteunterlagen umfassen Tabellen der Laboreinzelwerte jedes Parameters, die daraus errechneten statistischen Kenndaten, Toleranzgrenzen sowie Graphiken. Für Angaben wie "< Bestimmungsgrenze" ist in den jeweiligen Parametertabellen der Zahlenwert der Bestimmungsgrenze in der Spalte "BG" eingetragen.

### **2. Auswertung**

Die Messergebnisse wurden mittels robuster Statistik (Huber<sup>1</sup>, Q-Methode<sup>2</sup>) ausgewertet. Für die Berechnungen wurde das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"\* eingesetzt. Für die Bewertung der Teilnehmer wurden  $Z_u$ -Scores<sup>3</sup> verwendet. Der  $Z_u$ -Score hat den Vorteil, dass es insbesondere bei großen relativen Vergleichsstandardabweichungen (SR rel. >25%) zu einer "gerechteren" Festlegung der Toleranzgrenzen kommt. Diese sind asymmetrisch zum Gesamtmittelwert angeordnet und bewirken dadurch, dass z. B. Labors mit zu geringen Wiederfindungsraten nicht bevorzugt werden und die untere Toleranzgrenze niemals kleiner Null werden kann. Für die Ermittlung der Toleranzgrenzen wurde  $|Z_u| = \leq 2$  (entsprechend  $2 \cdot \text{SR rel.}$ ) zugrunde gelegt. Um zu verhindern, dass die so ermittelten Toleranzgrenzen für die überprüfte Untersuchungsmethodik zu weit oder zu eng liegen, wurde für die relative Standardabweichung eine Unter- (5 %) sowie eine Obergrenze (30 %) festgelegt.

---

\*Fa.quodata, Dresden

<sup>1</sup> Huber, Peter J. (1981), Robust Statistics, John Wiley

<sup>2</sup> 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.

<sup>3</sup> Uhlig, S. und Henschel, P., Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

### 3. **Bewertungskriterien**

Für die Bewertung wurden die folgenden Kriterien herangezogen:

#### 3.1 **Die Bewertung basiert auf den Ergebnissen für den Parameter TEQ sowie der 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere.**

**Für mindestens 80 % der bewertbaren Parameter und für den TEQ muss der  $Z_u$ -Score innerhalb der Toleranzgrenzen ( $Z=2$ ) liegen.**

#### 3.2 **Es werden nur die Kongenere bewertet, von denen mindestens zwei Drittel der von den Teilnehmern zu liefernden Werte und die hieraus ermittelte untere Toleranzgrenze oberhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegt. Bei der Berechnung dieses Anteils werden jene Teilnehmer nicht berücksichtigt, deren Bestimmungsgrenze oberhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegt und die keine Quantifizierung vorgenommen haben. Unberücksichtigt bleiben auch jene Teilnehmer, welche die Analyse nicht durchgeführt haben.**

In diesem Ringversuch waren insgesamt 14 Kongenere bewertbar. 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF und 1,2,3,7,8,9-HxCDF wurden aus der Bewertung genommen, da beim 1,2,3,7,8,9-HxCDF der Mittelwert und beim 2,3,7,8-TCDF sowie 1,2,3,7,8-PeCDF die untere Toleranzgrenze unterhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze von 5 ng/kg TM lag.

### 4. **Diskussion der Ergebnisse**

Das Probenmaterial bestand aus einem ausgefaulten und eingedickten Klärschlamm. Dieser wurde in einer Knetmaschine zu einer homogenen Masse vermischt. Um bestimmte PCDD/F-Gehalte zu erreichen, wurde der Klärschlamm mittels eines geeigneten Sickeröles dotiert und anschließend mehrere Stunden in der Knetmaschine gemischt. Die Homogenität des Ansatzes wurde durch eine Reihe von Untersuchungen getestet. Jeweils ca. 500 g Klärschlamm wurden anschließend an die Teilnehmerlabore versandt.

**Trockenmasse:** Aus den Angaben der Laboratorien wurde der Mittelwert für die Trockensubstanz des Schlammes gemäß DIN 38414 S2 zu 17,7 % errechnet.

**Aufbereitungsmethoden:** Die in der AbfKlärV angegebene Gefriertrocknung des Materials wurde laut Abfrage von allen Teilnehmern nach DIN 38414 TI. 22 durchgeführt; der Mittelwert der Trockenmasse lag hier bei 18,5 %. Für die Extraktion und das Clean-up gaben 18 Labore (85 %) an, nach Anhang 1 AbfKlärV gearbeitet zu haben. 3 Labore wandten modifizierte oder andere als gleichwertig angesehene Methoden an.

**Messung:** Für die Messung arbeiteten 14 RV-Teilnehmer (66,7 %) mit hochauflösender Massenspektrometrie, 7 Labore setzten niederauflösende MS ein. Die getrennte Auswertung der beiden Verfahren ergab gut vergleichbare Mittelwerte (Ausnahme: 1,2,3,7,8,9-HxCDF). Im Vergleich der Stan-

dardabweichungen fällt auf, dass die durch high-resolution-MS erzielten Werte bei den Verbindungen 2,3,4,7,8-PeCDF und 2,3,4,6,7,8-HxCDF deutlich weniger streuen (siehe dazu Tabelle im Anhang).

**Bestimmungsgrenzen:** Entsprechend ihrer Toxizität waren für 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD und 2,3,4,7,8-PeCDF 1 ng/kg TM vorgegeben worden, für die sonstigen 2,3,7,8-substituierten tetra- bis hexachlorierten CDD/F 5 ng/kg TM und für die höher chlorierten 10 ng/kg TM. Der Mittelwerte des Kongener 1,2,3,7,8,9-HxCDF sowie die untere Toleranzgrenze der Kongenere 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PeCDF lagen diesmal unter der vorgegebenen Bestimmungsgrenzen von 5 ng/kg TM; die Parameter wurden daher nicht in die Bewertung einbezogen.

**Tabelle 4.1: Statistische Kenndaten der Probe aus 2003 sowie Ringversuchsdaten der Vorjahre**

Parameter Nr.	Anzahl Einzelwerte	Gesamtmittelwert (Huber) [ng/kg TM]	Rel. Vergleichsstandardabweichung (SR rel)[%]	Gesamtmittelwert (Huber) [ng/kg TM] 2001	Rel. Vergleichsstandardabw. (SR rel)[%] 2001	Gesamtmittelwert (Huber) [ng/kg TM] 2000	Rel. Vergleichsstandardabw. (SR rel)[%] 2000
1: 2,3,7,8-TCDD	42	16,4	14,9	20,7	15,0	42,7	18,0
2: 1,2,3,7,8-PeCDD	42	19,6	15,8	7,91	22,2	14,9	25,3
3: 1,2,3,4,7,8-HxCDD	42	91,1	11,9	53,0	14,9	114,6	13,5
4: 1,2,3,6,7,8-HxCDD	42	376,8	10,6	177,2	11,9	354,1	11,3
5: 1,2,3,7,8,9-HxCDD	42	159,9	15,1	75,7	16,1	157,2	13,0
6: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	42	4783	16,7	1907	9,4	3641,0	17,6
7: Octa-CDD	42	32822	12,9	6707	12,0	13190,0	21,9
8: 2,3,7,8-TCDF*	42	*6,1	22,6	*4,39	23,4	*6,93	<b>30,8</b>
9: 1,2,3,7,8-PeCDF*	42	*7,7	22,3	*5,53	26,3	12,1	<b>31,1</b>
10: 2,3,4,7,8-PeCDF	42	34,0	26,1	19,7	19,2	43,6	21,9
11: 1,2,3,4,7,8-HxCDF	42	484,6	11,1	154,1	11,6	331,0	10,2
12: 1,2,3,6,7,8-HxCDF	42	279,2	9,5	72,3	12,0	146,0	15,0
13: 1,2,3,7,8,9-HxCDF*	32	*4,25	<b>85,4</b>	*4,0	<b>71,1</b>	*13,4	<b>70,0</b>
14: 2,3,4,6,7,8-HxCDF	42	66,2	16,2	31,0	<b>35,2</b>	45,3	26,5
15: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	42	3070	14,3	686,4	9,6	1383,0	15,1
16: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	42	877,8	18,1	133,2	21,6	314,5	16,2
17: OCDF	42	15867	17,1	2014	17,5	5068,0	23,6
18: Toxizitätsäquivalent	42	327,8	8,1	127,6	8,7	261,7	9,7

\*: Parameter wurden aus der Bewertung herausgenommen.

Fett gedruckte SR rel.: Die relativen Vergleichsstandardabweichungen wurden durch die vorgegebene Obergrenze auf 30% reduziert.

In Tabelle 1 sind die statistischen Kenndaten der Probe zusammengefasst. Als Vergleich sind auch die Daten der Vorjahresproben von 2000 und 2001 aufgeführt. Daran ist zu erkennen, dass die diesjährigen Gehalte i. a. deutlich höher als diejenigen des Ringversuchs vom November 2001 liegen. 78 % der Verbindungen weisen eine relative Standardabweichung von < 20 % auf.

## 5. Zusammenfassung

Für den diesjährigen Ringversuch zur Bestimmung von Polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/F) nach § 3,6 AbfklärV lieferten 21 Teilnehmer Daten ab. Die von den Teilnehmern ermittelten Werte waren mit Ausnahme von 1,2,3,7,8,9-HxCDF gut vergleichbar, so dass für 78 % der zu mes-

senden Kongenere relative Vergleichstandardabweichungen von < 20 % errechnet wurden. Drei Parameter mussten aufgrund der Kriterien aus der Bewertung genommen werden, da entweder der Mittelwerte oder die Werte der unteren Toleranzgrenze unterhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze von jeweils 5 ng/kg TM lagen.

Die unter Punkt 3 im Detail beschriebenen Bewertungskriterien wurden von insgesamt 17 Laboren (81 %) erfüllt.

Erfolgreich an diesem Ringversuch teilgenommen haben die folgenden Laboratorien:

Labor-Code: 01, 02, 03, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20