

Ringversuch zur “Bestimmung von Elementkonzentrationen in wässrigen Eluaten und Extrakten von Bodenproben sowie der ammoniumnitrat-extrahierbaren Gehalte 09/2002“

1. Allgemeiner Teil

Für diesen Ringversuch waren gemäß BBodSchV nach Anhang 1, Punkt 3.1.2 ein Ammoniumnitrat-Extrakt, ein Bodensättigungsextrakt sowie nach den Technischen Regeln der LAGA ein Eluat nach DIN 38414 S4 herzustellen und zu untersuchen.

Der **Ammoniumnitratextrakt** wird zur Ermittlung der Gehalte anorganischer Schadstoffe für die Bewertung der Schadstoffe im Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze im Hinblick auf Pflanzenqualität bezüglich Blei, Cadmium und Thallium bzw. im Hinblick auf Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen angewendet (Pflanzenverfügbarkeit).

Der Bodensättigungsextrakt wird zur Abschätzung von Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser eingesetzt.

Die Herstellung und Untersuchung der **S4-Eluate** wird gemäß der LAGA-TR „Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen“ zur Klassifizierung von Bodenproben angewandt (Deklarationsanalysen).

Die in diesem Ringversuch anhand von zwei Bodenproben gewonnenen Extrakte und Eluate wurden mittels geeigneter Verfahren auf anorganische Schadstoffe untersucht. Im Detail handelte es sich dabei um Bestimmungen folgender Schwermetalle:

- Ammoniumnitrat-Extrakt: Untersuchung der Parameter Cadmium, Kupfer, Nickel, Blei und Zink
- Bodensättigungsextrakt: Untersuchung der Parameter Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Blei und Zink
- S4-Eluat: Untersuchung der Parameter Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Blei und Zink

Im S4 Eluat waren darüber hinaus Chlorid und Sulfat zu untersuchen.

Bezüglich der Bestimmung der Schwermetallkonzentrationen in S4-Eluaten ist dieser Ringversuch bereits der dritte nach 1995 und 1997, der in Hamburg durchgeführt wurde. Die nach den unbefriedigenden Ergebnissen von 1995 erstellte, präzisierte Elutionsvorschrift ist in die BBodSchV übernommen worden. Für den Ammoniumnitrat-Extrakt und den Bodensättigungsextrakt ist dieser Ringversuch für Hamburg der erste, öffentlich angebotene Ringversuch.

An diesem Ringversuch haben insgesamt 27 Labore teilgenommen. Zum Einsatz kamen zwei unterschiedliche Bodenproben, an denen jeweils zwei unabhängige Bestimmungen vorzunehmen waren.

Die Extraktionsverfahren sollten gemäß der BBodSchV durchgeführt werden. Die Auswahl der Analyseverfahren war den Teilnehmern überlassen; sie mussten jedoch sicherstellen, dass die vorgegebenen unteren Grenzen der Arbeitsbereiche (siehe Tabelle 1) erreicht wurden.

Tabelle 1: Untere Grenze des Arbeitsbereichs

Parameter	untere Grenze des Arbeitsbereiches gültig für wässrige Eluate/Extrakte – für Ammoniumnitratextrakte gelten die doppelten Werte
Arsen	5 [µg/l]
Blei	2 [µg/l]
Cadmium	0,3 [µg/l]
Chrom	3 [µg/l]
Kupfer	5 [µg/l]
Nickel	5 [µg/l]
Quecksilber	0,1 [µg/l]
Zink	10 [µg/l]
Chlorid	1 [mg/l]
Sulfat	5 [mg/l]

2. Auswertung

Als Auswertemethode wurde die Q-Methode¹ (robuste Statistik) angewandt und für die Bestimmung des Gesamtmittelwertes der Huber-Schätzer² eingesetzt. Für die Berechnungen diente das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"*. Für die **Bewertung** der Teilnehmer wurden **Z_u-Scores** verwendet. Die Ermittlung der **Toleranzgrenzen** erfolgte, indem $Z = 2$ zugrunde gelegt wurde.

Erläuterungen: Die Z_u -Scores³ 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. Die Toleranzgrenzen werden durch Verdopplung der Vergleichsstandardabweichungen und anschließender Korrektur mit einem die Schiefe der statistischen Verteilung beschreibenden k-Faktor ermittelt.

Als **Besonderheit bei der Aus- und Bewertung dieses Ringversuchs** wurde festgelegt, dass bei Parametern, deren – gemäß o. g. Verfahren berechnete - untere Toleranzgrenze niedriger als die geforderte Bestimmungsgrenze lag, alle "kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereichs" -Angaben, die den Vorgaben der Tabelle 1 entsprechen, als Zahlenwerte behandelt werden. Aus diesem Datenkollektiv werden Mittelwert und Standardabweichung neu berechnet. Werte, die über dem Mittelwert zuzüglich der dreifachen Summe aus Standardabweichung und halber Arbeitsbereichsuntergrenze liegen, werden als nicht erfolgreiche Bestimmung gewertet.

¹ 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.

² Huber; Peter J., Robust Statistics, John Wiley,

* Fa. Quodata, Dresden

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

3. Bewertungsgrundlagen

Als Bewertungskriterien wurden die im Folgenden aufgeführten Kriterien angewandt:

Für eine erfolgreiche Teilnahme müssen

- **mindestens 80 % der abgegebenen Werte (d. h. hier 16 von insgesamt 20) eines Labors innerhalb der Toleranzgrenzen liegen.**

Als nicht erfolgreich gelten:

- (1) **nicht bestimmte Parameter,**
- (2) **Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren und**
- (3) **falsch-positive Befunde bei Parametern, deren untere Toleranzgrenze unterhalb der geforderten unteren Arbeitsbereichsgrenze liegt**

4. Beschreibung der Proben

Bei dem Probenmaterial handelte es sich um zwei luftgetrocknete und auf 2 mm gesiebte Böden. Der erste Boden (Probe 1) ist ein unbelasteter Oberboden aus einer Gärtnerei mit einem pH-Wert von nahezu 5, der zweite Boden (Probe 2) wurde durch Zumischung von belastetem Spülfeldmaterial zum Boden 1 hergestellt. Zur Erzeugung repräsentativer Aliquote wurde das „Cross-riffling“-Verfahren angewendet, d. h. der Boden wurde mittels eines Rotationsprobenteilers in mehreren Schritten auf die einzelnen Probengefäße verteilt. Für die Homogenitätstests wurden aus jeweils 4 Proben Königwasseraufschlüsse hergestellt und diese auf die üblichen Schwermetallparameter untersucht. Die Teilnehmer erhielten mit Probe 1 ca. 60 g vorbereitetes Material zugesandt; aus diesem war die Herstellung von zwei Ammoniumnitrat-Extrakten vorzunehmen. Probe 2 enthielt ca. 740 g Bodenmaterial. Aus dieser Probe waren zwei Bodensättigungsextrakte und zwei S4-Eluate herzustellen. Alle Proben sollten ohne weitere Trocknung und Berücksichtigung des Wassergehaltes eingesetzt werden.

5. Diskussion der Ergebnisse

In den unten aufgeführten Tabellen 5.1 bis 5.3 sind die mit den verschiedenen Verfahren erzielten Endkenndaten zu ersehen. Neben den mittels des Huber-Schätzers berechneten Mittelwerten sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen (SR rel.) aufgeführt.

Tabelle 5.1: Endkenndaten des Ammoniumnitrat-Extraktes (Probe 1)

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer) [µg/kg]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Cadmium (Cd)	27	40,72	17,1
Kupfer (Cu)	27	87,36	28,2
Nickel (Ni)	27	162,86	14,8
Blei (Pb)	27	585,2	14,9

Zink (Zn)	27	7466,4	13,4
-----------	----	--------	------

Für den **Ammoniumnitrat-Extrakt** liegen alle für die untersuchten Elemente ermittelten Toleranzgrenzen über der vorgegebenen Arbeitsbereichsuntergrenze, so dass keine Korrektur von Aus- oder Bewertung vorgenommen werden muss. Hier gehen - wohl aufgrund des sauren Bodenmilieus - unter Einwirkung von Ammoniumnitrat relativ große Schwermetall-Mengen in Lösung. Die relativen Vergleichsstandardabweichungen bewegen sich überwiegend in einem der Methode angemessenen Bereich. Eine Ausnahme bildet Kupfer, das mit 28,2 % ca. 10 % höher liegt als das analytisch vergleichbare Nickel.

Tabelle 5.2: Enddaten des Bodensättigungs-Extraktes (Probe 2)

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer) [µg/l]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Arsen (As)*	26	11,53	32,4
Cadmium (Cd)	26	7,570	28,4
Chrom (Cr)	26	5,835	38,0
Chrom (Cr)*	26	5,499	38,6
Kupfer (Cu)	26	135,29	33,3
Blei (Pb)	26	9,566	60,1
Blei (Pb)*	26	8,885	67,4
Zink (Zn)	25	1498,5	26,5

*: neue Berechnung von Mittelwert und SRrel., da die untere Tol.grenze < als die vorgegebene Arbeitsbereichsgrenze war (s.o.)

Im Unterschied zum Ammoniumnitrat-Extrakt gehen beim BSE deutlich geringere Schwermetall-Mengen in Lösung. Im Vergleich sind deshalb die gemessenen Konzentrationen beim BSE trotz Zusatz von belastetem Bodenmaterial deutlich niedriger. Deshalb, und weil hier nach unserer Meinung ein größerer Teil der Schwermetalle an kolloidale Partikel gebunden in das Eluat gelangt, streuen die Werte für die untersuchten Elemente in erheblichem Maße. So liegt die Vergleichsstandardabweichung für Chrom bei 38,4 % und beim Blei sogar bei 60%.

Da beim Arsen, Chrom und Blei die berechneten unteren Toleranzgrenzen unter die vorgegebene untere Arbeitsbereichsgrenze fallen, wurde bei der Aus- und Bewertung dieser Elemente die im Kapitel 2 beschriebene Korrektur vorgenommen: Angaben „< als“ werden nun als reiner Zahlenwert behandelt und eine neue Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen vorgenommen. Messwerte, die über dem neuen Mittelwert zuzüglich der 3-fachen Summe aus Standardabweichung und halber Arbeitsbereichsuntergrenze liegen, werden als nicht erfolgreiche Bestimmung gewertet.

Als dritter Teil des Ringversuchs war die Bestimmung der Konzentrationen im **S4-Eluat** durchzuführen.

Tabelle 5.3: Endкенndaten der S4-Eluate (Probe 2)

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer) [µg/l]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Arsen (As)	27	22,837	17,5
Cadmium (Cd)	26	0,906	27,0
Chrom (Cr)	26	3,865	40,2
Chrom (Cr)*	27	3,812	38,4
Quecksilber (Hg)	26	0,155	42,0
Quecksilber (Hg)*	26	0,133	33,4
Blei (Pb)	27	9,446	58,7
Blei (Pb)*	27	9,217	57,8
Zink (Zn)	27	180,05	22,6
Chlorid (Cl)	26	2,147	22,7
Sulfat (SO ₄)*	26	5,263	16,6

*: neue Berechnung von Mittelwert und SRrel., da die untere Tol.grenze < als die vorgegebene Arbeitsbereichsgrenze war (s.o.)

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen für As und Zink liegen entsprechend der hier vorliegenden Konzentrationen in einem akzeptablen Bereich. Für Chrom, Cadmium und Quecksilber streuen die Messwerte wesentlich mehr, allerdings sind die Konzentrationen des Chroms mit 3,8 µg/l und des Quecksilbers mit 0,133 µg/l an der unteren Arbeitsbereichsgrenze. Blei ist wie beim BSE das problematischste Element und lässt sich in dieser Art der Untersuchung nur äußerst unbefriedigend bestimmen.

6. Zusammenfassung

In diesem Ringversuch waren der Ammoniumnitrat-Extrakt, der BSE und das S4-Eluat nach BBodSchV herzustellen und die gewonnenen Lösungen auf Schwermetalle zu untersuchen. Für den Ammoniumnitrat-Extrakt wurde ein unbelasteter Oberboden, für den BSE und das S4-Eluat eine Bodenmischung mit erhöhten Arsen- und Schwermetallgehalten verteilt. Die Vergleichsstandardabweichungen lagen zwischen 14,8 % (Ni im Ammoniumnitratextrakt) und 60,1 % (Pb im BSE); im Mittel lagen sie bei 28,6 %. Im Ammoniumnitratextrakt wurden deutlich bessere Ergebnisse erzielt als in den anderen beiden Eluaten. Als Ursache ist anzunehmen, dass bei dieser Probe nach Ammoniumnitrat-Zugabe durch einen niedrigen pH-Wert relativ große Schwermetallmengen tatsächlich in Lösung gehen. In den anderen beiden Eluaten dürfte ein großer Anteil der Schwermetalle in kolloidaler Form in das Eluat bzw. den BSE gelangt sein.

Es sei deshalb auch an dieser Stelle daran erinnert, dass die einheitliche Anwendung einer genau definierten Phasentrennungsprozedur, wie sie die BBodSchV vorschreibt, von entscheidender Bedeutung für vergleichbare und damit belastbare Untersuchungsergebnisse ist.

Erfolgreich an diesem Ringversuch teilgenommen haben die folgenden Labors:

Labor-Nr: 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 26

Erfolgsquote: 74,1 % (20 von 27 Laboren)