

Ringversuch zur Bestimmung von Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen nach Klärschlammverordnung

1. Allgemeiner Teil

Dieser Ringversuch dient als 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 24; 23 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}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 (Huber¹, Q-Methode²) ausgewertet. Für die Berechnungen wurde das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"³ eingesetzt. Für die Bewertung der Teilnehmer wurden Z_u -Scores³ 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

¹ Huber, Peter J. (1981), Robust Statistics, John Wiley

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 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.

Da die ermittelten relativen Standardabweichungen beim 1,2,3,7,8,9-HxCDF (71,1 %) und beim 2,3,4,6,7,8-HxCDF (35,2 %) über der vorgegebenen Obergrenze von 30 % lagen, wurden die Toleranz

bereiche entsprechend begrenzt. In den Kopfzeilen der Einzeldarstellungen wird diese (vorgegebene) Standardabweichung als "Rel. Soll-STD" angegeben.

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 2,3,7,8-TCDF und beim 1,2,3,7,8,9-HxCDF jeweils der Mittelwert und beim 1,2,3,7,8-PeCDF die untere Toleranzgrenze unterhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze von 5 ng/kg TS lag. Beim 1,2,3,7,8,9-HxCDF lag darüber hinaus die Anzahl der abgelieferten Daten unter den geforderten zwei Dritteln.

4. **Diskussion der Ergebnisse**

Das Probenmaterial bestand aus einem ausgefaulten und eingedickten Klärschlamm. Dieser wurde mittels einer Messermühle zerkleinert und 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.

Trockensubstanz: Aus den Angaben der Laboratorien wurde der Mittelwert für die Trockensubstanz des Schlammes gemäß DIN 38414 S2 zu 30,0 % errechnet.

Aufbereitungsmethoden: Die in der AbfKlärV angegebene Gefriertrocknung des Materials wurde laut Abfrage von allen Teilnehmern nach DIN 38414 TI. 22 durchgeführt. Für die Extraktion und das

Clean-up gaben 14 Labore (61 %) an, nach Anhang 1 AbfKlärV gearbeitet zu haben. 8 Labore wandten modifizierte oder andere als gleichwertig angesehene Methoden an.

Messung: Für die Messung arbeiteten 15 RV-Teilnehmer (65 %) mit hochauflösender Massenspektrometrie, 7 Labore setzten niederauflösende MS ein. Die getrennte Auswertung der beiden Verfahren ergab sehr gut vergleichbare Mittelwerte und Standardabweichungen (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 TS vorgegeben worden, für die sonstigen 2,3,7,8-substituierten tetra- bis hexachlorierten CDD/F 5 ng/kg TS und für die höher chlorierten 10 ng/kg TS. Das versandte Probenmaterial wies insgesamt relativ geringe Gehalte an PCDD/F auf. Die Mittelwerte der Kongenere 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8,9-HxCDF (in die Berechnung des Mittelwertes gingen bei letzterem Parameter nur Daten von ca. 50 % der Teilnehmer ein) sowie die untere Toleranzgrenze des Kongeners 1,2,3,7,8-PeCDF lagen diesmal unter der vorgegebenen Bestimmungsgrenzen von 5 ng/kg TM und die Parameter wurden daher nicht in die Bewertung einbezogen.

Tabelle 4.1: Statistische Kenndaten der Probe aus 2001 sowie Ringversuchsdaten der Vorjahre

Parameter Nr.	Anzahl Einzelwerte	Gesamtmittelwert (Huber) [ng/kg TM]	Rel. Vergleichsstandardabweichung (SR rel)[%]	Gesamtmittelwert (Huber) [ng/kg TM] 2000	Rel. Vergleichsstandardabweichung (SR rel)[%] 2000	Gesamtmittelwert (Huber) [ng/kg TM] 1998	Rel. Vergleichsstandardabweichung (SR rel)[%] 1998
1: 2,3,7,8-TCDD	46	20,7	15,0	42,7	18,0	*1,40	30,2
2: 1,2,3,7,8-PeCDD	46	7,91	22,2	14,9	25,3	7,26	38,5
3: 1,2,3,4,7,8-HxCDD	46	53,0	14,9	114,6	13,5	10,7	24,2
4: 1,2,3,6,7,8-HxCDD	46	177,2	11,9	354,1	11,3	24,1	24,0
5: 1,2,3,7,8,9-HxCDD	46	75,7	16,1	157,2	13,0	15,4	21,6
6: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	46	1907	9,4	3641,0	17,6	288,5	12,3
7: Octa-CDD	46	6707	12,0	13190,0	21,9	2387,1	19,6
8: 2,3,7,8-TCDF*	36	4,39	23,4	*6,93	30,8	19,2	17,3
9: 1,2,3,7,8-PeCDF*	40	5,53	26,3	12,1	31,1	23,3	30,5
10: 2,3,4,7,8-PeCDF	44	19,7	19,2	43,6	21,9	38,3	21,5
11: 1,2,3,4,7,8-HxCDF	44	154,1	11,6	331,0	10,2	61,3	17,4
12: 1,2,3,6,7,8-HxCDF	44	72,3	12,0	146,0	15,0	51,2	17,8
13: 1,2,3,7,8,9-HxCDF*	26	4,0	71,1	*13,4	70,0	*9,81	54,8
14: 2,3,4,6,7,8-HxCDF	44	31,0	35,2	45,3	26,5	61,4	17,0
15: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	44	686,4	9,6	1383,0	15,1	253,9	17,5
16: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	44	133,2	21,6	314,5	16,2	38,4	37,6
17: OCDF	44	2014	17,5	5068,0	23,6	219,0	17,6
18: Toxizitätsäquivalent	44	127,6	8,7	261,7	9,7	58,4	13,7

*: 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 1998 und 2000 aufgeführt. Daran ist zu erkennen, dass die dies-

jährigen Gehalte etwa der Hälfte derjenigen des Ringversuchs vom November 2000 entsprechen. Zwei Drittel 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 23 Teilnehmer Daten ab. Die von den Teilnehmern ermittelten Werte waren mit Ausnahme von 2,3,4,6,7,8-HxCDF und 1,2,3,7,8,9-HxCDF gut vergleichbar, so dass für zwei Drittel der zu messenden Kongenere relative Vergleichstandardabweichungen von < 20 % errechnet wurden. Drei Parameter mussten aufgrund der Kriterien aus der Bewertung genommen werden, da entweder die Mittelwerte oder der Wert der unteren Toleranzgrenze unterhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze von jeweils 5 ng/kg TM lagen. Beim 1,2,3,7,8,9-HxCDF waren darüber hinaus weniger als zwei Drittel aller Werte auswertbar.

Die unter Punkt 3 im Detail beschriebenen Bewertungskriterien wurden von insgesamt 20 Laboren (87%) erfüllt.

Erfolgreich an diesem Ringversuch teilgenommen haben die folgenden Laboratorien:

Labor-Code: 01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 22