

Auswertung der Standardmessungen und der Ringversuche im Rahmen der BZE II

Nils König⁽¹⁾, Egbert Schönfelder⁽¹⁾, Uwe Blum⁽²⁾

Abschlussbericht

2013

(1) Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt
Grätzelstr. 2, 37079 Göttingen

(2) Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft
Hans-Carl-von-Carlowitz-Platz, 85354 Freising

Druck: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Inhalt:

		Seite
	Inhalt:	3
1.	Einleitung	5
2.	Das Qualitätssicherungsprogramm des Gutachterausschusses Forstliche Analytik zur BZE II	5
3.	Festlegung der mit zu messenden Standards für alle Methoden und Parameter	6
4.	Übersicht über die von den beteiligten Labore gelieferten Analysenergebnisse der Standardmessungen	8
5.	Daten der während der BZE II durchgeführten Ringversuche	10
6.	Verwendete Auswertungsmethoden und Darstellungen	10
7.	Ergebnisse und Bewertungen	17
7.1	Streuungen innerhalb der Labore bei allen Parametern	17
7.2	Bewertung der Ergebnisse der Standardmessungen und der Ringversuche	21
7.2.1	Bewertung der Ergebnisse der Elementar-Analytik (EA)	23
7.2.2	Bewertung der Ergebnisse der AKe-Untersuchungen an Böden (AKED)	42
7.2.3	Bewertung der Ergebnisse der AKe-Untersuchungen an Humus (AKED)	42
7.2.4	Bewertung der Ergebnisse der AKt-Untersuchungen an Böden (AKT)	54
7.2.5	Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse an Böden (KW)	61
7.2.5.1	Hauptelemente	61
7.2.5.2	Schwermetalle	73
7.2.6	Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse von Humus (KW)	83
7.2.6.1	Hauptelemente	83
7.2.6.2	Schwermetalle	96
7.2.7	Bewertung der Ergebnisse der pH-Messungen an Böden und Humus (PH)	106
7.2.8	Bewertung der Ergebnisse der Messungen des wässrigen 1:2-Extrakts von Böden (WEX)	116
7.2.9	Bewertung der Ergebnisse der Korngrößenbestimmungen (KORN)	131
7.2.10	Bewertung der Ergebnisse der Gesamtaufschlüsse an Böden (GA)	142
7.2.10.1	Hauptelemente	142
7.2.10.2	Schwermetalle	142
7.2.11	Bewertung der Ergebnisse der Oxalat-Extrakte von Böden (OX)	163
7.2.12	Bewertung der Ergebnisse der AKe-Bestimmungen (EU-Methode) an Böden (AKEE)	167
7.3	Zusammenfassende Gesamtbewertung	178
8.	Literatur	181
9.	Anhang	182

1. Einleitung

In der vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) beauftragten umfangreichen Vorstudie „Vorbereitung der Zweiten Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II) – Untersuchungen zur Laboranalytik, Stickstoffbestimmung und zeitlichen Variabilität bodenchemischer Parameter „ (Evers J., König N., Wolff B., Meiwes K. J., 2001) war unter anderem festgestellt worden, dass es zwingend erforderlich sei, die Untersuchungs-methoden für die BZE II eindeutig festzulegen, um vergleichbare Daten zu erhalten. Der vom BMELV 2002 eingesetzte Gutachterausschuss Forstliche Analytik erhielt unter anderem die Aufgabe, die für die BZE II in Frage kommenden Methoden zu prüfen, zu bewerten und zu vereinheitlichen und sich über eine analytische Qualitätssicherung Gedanken zu machen. Zu dem später beschlossenen Qualitätssicherungsprogramm gehörte u. a. die Mitführung von Standards für alle Methoden und Parameter während der BZE II sowie die Durchführung von Ringanalysen.

In diesem Bericht werden die Ergebnisse der Standardmessungen der beteiligten Labore dargestellt, bewertet und mit den Ringanalysen-Ergebnissen der Labore verglichen. Daraus werden Aussagen über die Vergleichbarkeit der Laboranalysen aller beteiligten Labore abgeleitet.

2. Das Qualitätssicherungsprogramm des Gutachterausschusses Forstliche Analytik zur BZE II

Der Gutachterausschuss Forstliche Analytik (GAFA), in dem alle im forstlichen Monitoring- und Forschungsbereich tätigen Laboratorien der Länder vertreten sind, beschloss 2003 ein Qualitätssicherungsprogramm für die BZE II, an dem alle beteiligten Labore teilnahmen.

Es bestand aus drei Teilen:

- eine klare Methodenfestlegung für alle Parameter sowie die Beschreibung und die Veröffentlichung aller Methoden in einem Handbuch Forstliche Analytik
- ein Ringanalyse-Programm mit 3 Boden- und 2 Humus-Ringanalysen vor, während und nach der BZE II sowie die Teilnahmeverpflichtung an den europäischen ICP-Forests-Pflanzenringanalysen
- die Mitführung eines festgelegten Kontrollstandards über den gesamten Zeitraum der BZE-Analytik für jede Methode und jeden Parameter, der mindestens alle 20 Proben mit zu messen ist (mindestens 10-mal) und das Führen von Kontrollkarten für diese Standards und Parameter.

Die Methodenfestlegung erfolgte in enger Zusammenarbeit zwischen der BZE II-AG des Bundes und dem GAFA. Das Handbuch Forstliche Analytik wurde als Grundwerk 2005 (Gutachterausschuss Forstliche Analytik, Hrsg., 2005) veröffentlicht und inzwischen viermal ergänzt.

Die Teilnahme an den Ringanalysen war für alle Labore, die für ihre Länder BZE-Analysen durchgeführt haben, verpflichtend. Bei Nichterreichung der vom GAFA vorher festgelegten Qualitätskriterien für einzelne Parameter mussten die Labore die Ursachen der Fehlmessungen ermitteln und die Analysen wiederholen, um sich nachzuqualifizieren. Die Bewertung und Kontrolle erfolgte durch eine QC-Expertengruppe, die aus gewählten Mitgliedern des GAFA bestand.

Die Mitführung eines festgelegten Kontrollstandards je Methode und Parameter diente dazu, Trends und Streuungen der Analytik des jeweiligen Labore und zwischen den Laboren festzustellen. Die Kontrollstandards stammten aus dem ersten Ringversuch vor der BZE II im Jahre 2005. Für diesen Ringversuch wurden 6 Bodenproben in großen Mengen gesammelt und homogenisiert, damit genügend Material für die spätere Standard-Mitführung zur Verfügung stand.

3. Festlegung der mitzumessenden Standards für alle Methoden und Parameter

Die Ergebnisse des 2005 durchgeführten Ringversuchs mit 6 Bodenproben dienten als Grundlage für die Auswahl des jeweiligen mitzuführenden Standards für jede Methode bzw. jeden Parameter. Die Auswahl traf die QC-Expertengruppe des GAFA unter Berücksichtigung der gemessenen mittleren Gehalte und deren Streuung bei den 6 untersuchten Standards.

Tabelle 1:

Festgelegte mitzuführende Standards für die BZE II (fettgedruckte Parameter verpflichtend, übrige freiwillig)

Standard-Bezeichnung	Untersuchungsmethode	Untersuchungsmethode (Kürzel)	HFA-Methode	Parameter
<u>Bodenproben</u>				
BZE-Thue	Effektive Austauschkapazität	AKED (B)	A 3.2.1.1	Al
				Ca
				Fe
				K
				Mg
				Mn
				Na
				pH nach
BZE-Thue	Potentielle Austauschkapazität	AKT (B)	A 3.2.1.2	Ca
				K
				Mg
				Na
				Ba Rück
BZE-Thue	Austauschkapazität EU-Methode (I)	AKEE (B)	A 3.2.1.3	Al
				Ca
				Fe
				K
				Mg
				Mn
				Na
				pH nach
BZE-Thue	Elementaranalyse	EA (B)	D 31.1.1.1	C
			D 58.1.1.1	N

Standard-Bezeichnung	Untersuchungsmethode	Untersuchungsmethode (Kürzel)	HFA-Methode	Parameter
BZE-Sac	Königswasseraufschluss	KW (B)	A 3.3.3	Al
				Ca
				Cd
				Co
				Cr
				Cu
				Fe
				K
				Mg
				Mn
				Na
				Ni
				P
				Pb
				S
				Zn
BZE-Sac	Gesamtaufschluss	GA (B)	A 3.3.1	Al
				Ca
				Cd
				Co
				Cr
				Cu
				Fe
				K
				Mg
				Mn
				Na
				Ni
				P
				Pb
				S
				Zn
BZE-Sac	Wässriger 1:2 Extrakt	WEX (B)	A 3.2.2.1	Al
				Ca
				Cl
				Fe
				K
				LF
				Mg
				Mn
				Na
				Nges
				NH4-N
				NO3-N
				pH
				Sges

				SO4-S
				DOC
Standard-Bezeichnung	Untersuchungsmethode	Untersuchungsmethode (Kürzel)	HFA-Methode	Parameter
BZE-Nds	pH CaCl2	pH CaCl2 (B)	A 3.1.1.2	pH
BZE-Nds	pH KCl	pH KCl (B)	A 3.1.1.4	pH
BZE-Nds	pH H2O	pH H2O (B)	A 3.1.1.7	pH
BZE-Rlp	Oxalat-Extrakt	OX (B)	A 3.2.3.1	Al
				Fe
BZE-Rlp	Korngrößenanalyse nach KÖHN	KORN (B)	A 2.5	FS
				FU
				GS
				GU
				MS
				MU
				TON
Humusproben				
BZE-HBay2	Elementaranalyse	EA (H)	D 31.1.1.2	C
			D 58.1.1.2	N
BZE-HBay2	Austauschkapazität Humus	AKED (H)	A 3.2.1.9	Al
				Ca
				Fe
				K
				Mg
				Mn
				Na
				pH nach
BZE-HBay2	Königswasseraufschluss	KW (H)	A 3.3.3	Al
				Ca
				Cd
				Co
				Cr
				Cu
				Fe
				Mg
				Mn
				Na
				Ni
				P
				Pb
				S
				Zn
BZE-HBay2	pH CaCl2	pH CaCl2 (H)	A 3.1.1.2	pH
BZE-HBay2	pH KCl	pH KCl (H)	A 3.1.1.4	pH
BZE-HBay2	pH H2O	pH H2O (H)	A 3.1.1.7	pH

4. Übersicht über die von den beteiligten Labore gelieferten Analyseergebnisse der Standardmessungen

Die bei der BZE II beauftragten Länderlabore hatten sich verpflichtet, die Analyseergebnisse der in Tabelle 1 genannten verpflichtenden Parameter der entsprechenden Standards zu ermitteln und die Daten für eine Gesamtauswertung zur Verfügung zu stellen. Darüberhinaus konnten Daten der fakultativen Parameter und Methoden (z. B. EU-Methoden, Gesamtaufschluss; in Tabelle 2 orange und grün hinterlegt) zur Auswertung geliefert werden. Manche Labore waren nicht für alle, sondern jeweils nur für ausgewählte Parameter von den Ländern beauftragt worden (z. B. L1 oder L4, siehe Tabelle 2). Die Datenlieferung sollte im Zeitraum zwischen dem 10.2.2012 und 30.3.2012 (mit Verlängerung) erfolgen. Den Laboren wurde für die Datenlieferung eine vorgegebene Excel-Tabelle zur Verfügung gestellt, um einheitliche Datenformate sicherzustellen. Dabei sollten extreme Ausreißer (mit mehr als 200 % Abweichung vom Mittelwert) von den beteiligten Laboren vorher eliminiert werden. War dies nicht erfolgt, so wurde dies nach der Datenlieferung nachgeholt und zusätzlich einige gutachtlich ermittelte Einzelausreißer entfernt.

*Tabelle 2:
Datenlieferung der an der BZE II beteiligten Länder-Labore*

Datenlieferung Standardmaterialauswertung BZE II

	Labor-Code	L0	L1	L3	L4	L6	L8	L11	L13	L14	L15	L18	L20	L21
	zuständig für Bundesland	SH	RP	BB, MV	BGR	BW	RP	SL	NI, ST	NRW	BY	SN	TH	HE
Standard-Bezeichnung	Untersuchungsmethode													
BZE-Thue	AKED (B)	nein		x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
BZE-Thue	AKT (B)	nein		x		x	nein	nein	x	nein	x	nein	x	nein
BZE-Thue	AKEE (B)	nein		x		x	x	nein	x	nein	x	nein	x	nein
BZE-Thue	EA (B)	x		x	x	x	x	nein	x	x	x	nein	x	x
BZE-Sac	KW (B)	nein	x	x	x	x	x	x	x	x	nein	nein	x	x
BZE-Sac	GA (B)	nein		nein		nein	nein	nein	x	x	x	nein	x	nein
BZE-Sac	WEX (B)	nein		x		x	x	nein	x	x	x	nein	x	x
BZE-Nds	pH CaCl2 (B)	x		x		x	x	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-Nds	pH KCl (B)	x		x		x	x	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-Nds	pH H2O (B)	x		x		x	x	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-Rlp	OX (B)	nein		x		x	x	nein	x	x	nein	nein	x	nein
BZE-Rlp	KORN (B)	x	x	nein		x				nein	x	nein	nein	x
BZE-HBay2	AKED (H)	nein		x		x	nein	x	x	x	x	x	nein	x
BZE-HBay2	EA (H)	nein		nein		x	nein	nein	x	nein	x	nein	nein	nein
BZE-HBay2	KW (H)	nein	nein	x	nein	x	nein	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-HBay2	pH CaCl2 (H)	nein		x		x	nein	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-HBay2	pH KCl (H)	nein		x		x	nein	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-HBay2	pH H2O (H)	nein		x		x	nein	x	x	x	x	nein	nein	x

	Parameter und Datenlieferung verpflichtend für die jeweiligen Labore
	Parameter und Datenlieferung fakultativ
	Parameter EU-Methoden, Datenlieferung fakultativ

x = Daten geliefert nein = keine Daten geliefert

Leider stellte sich heraus, dass nicht alle Labore die entsprechenden Standards mitgemessen hatten, sondern stattdessen andere oder gar keine Kontrollstandards untersucht hatten. Außerdem waren teilweise die Daten in den Laboren wegen Datenhaltungsproblemen nicht (mehr) verfügbar oder konnten aus Zeitgründen nicht rechtzeitig geliefert werden.

Die gelieferten Daten wurden jeweils auf Fehler (falsche Einheiten, Vertauschungen, Faktor-Fehler etc.) geprüft und ggf. in Absprache mit dem jeweiligen Labor korrigiert bzw. eine Neu- oder Nachlieferung erbeten. In Tabelle 2 ist zusammengestellt, welche Labore welchen Daten geliefert haben.

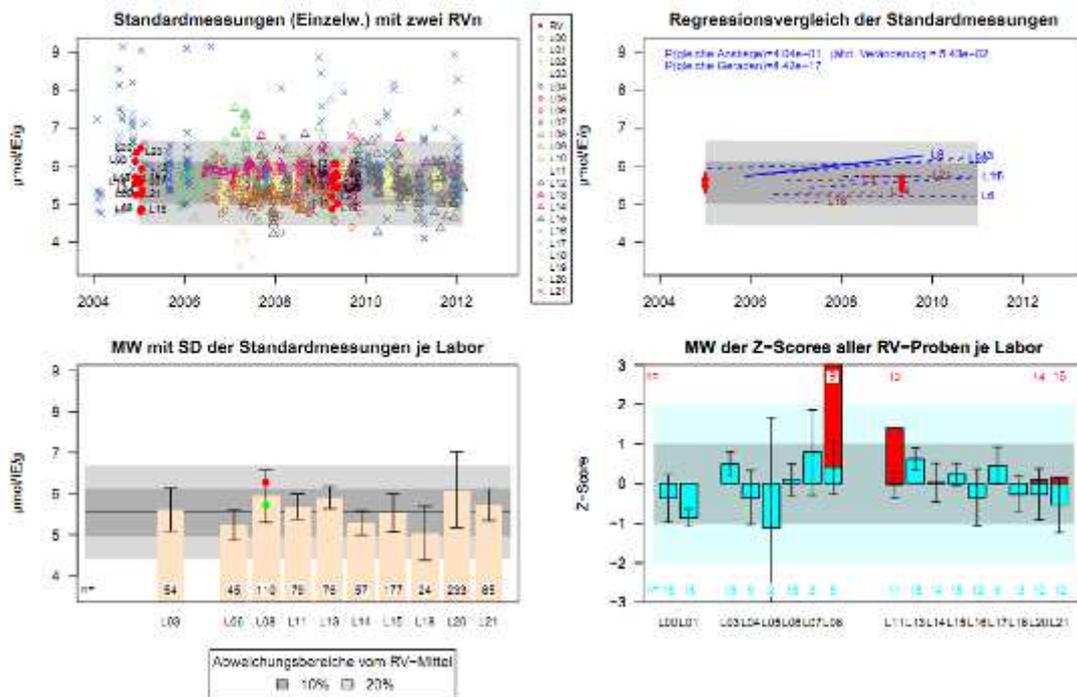
5. Daten der während der BZE II durchgeführten Ringversuche

Von den vor, während und nach der BZE II durchgeführten Ringversuchen liegen bereits einzelne Berichte sowie ein zusammenfassender Bericht der Ringversuche 2005 bis 2009 mit den Ergebnissen und Auswertungen vor (Blum U., Heinbach R. 2005 a+b, 2006, 2007 a+b, 2008, 2009, 2010). Um einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der Standardmessungen und denen der Ringversuche durchführen zu können, wurden die Daten der Z-Score-Bestimmungen (Definition siehe Abschnitt 6, Grafik 4) mit statistisch berechneten Toleranzgrenzen für alle Labore, Ringversuchsproben und Parameter aus dem zusammenfassenden Bericht 2005 – 2009 verwendet.

6. Verwendete Auswertungsmethoden und Darstellungen

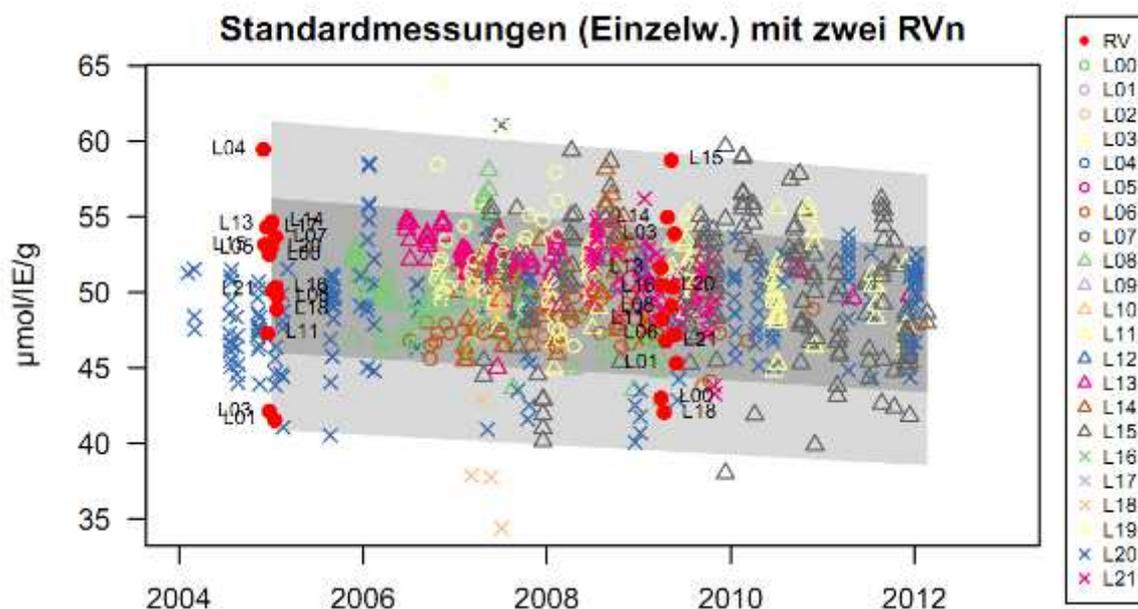
Die Berechnungen und die Erstellung der Grafiken wurden mit Hilfe der Statistiksoftware R (R Core Team 2012) unter zusätzlicher Verwendung der Bibliothek "gplots" (WARNES 2012) durchgeführt. Als Irrtumswahrscheinlichkeit für Tests bzw. Konfidenzintervalle wurde stets $\alpha = 0.05$ verwendet.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : Ca



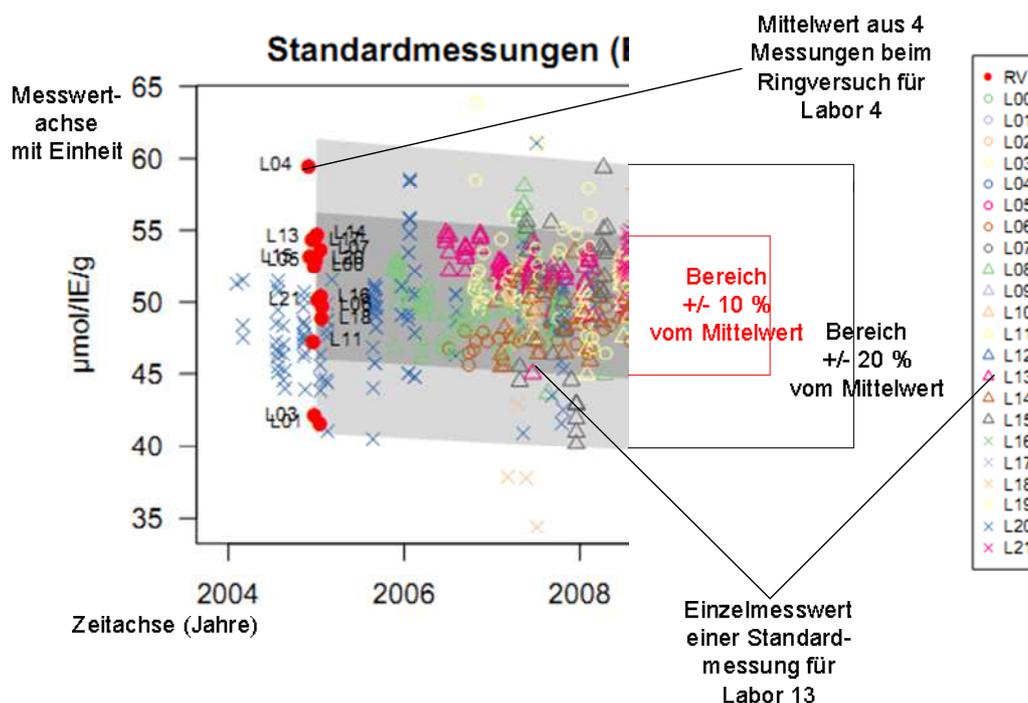
Beispiel für die grafische Auswertung pro Parameter

Die vorhandenen Daten wurden für alle Parameter einheitlich ausgewertet. Dabei wurden jeweils 4 Grafiken (siehe oben) erstellt, von denen jeweils 3 die Ergebnisdarstellungen bzw. Auswertungen der Standardmessungen 2005 bis 2012 zeigen und eine die Auswertung der Ringversuchsdaten 2005 – 2009.



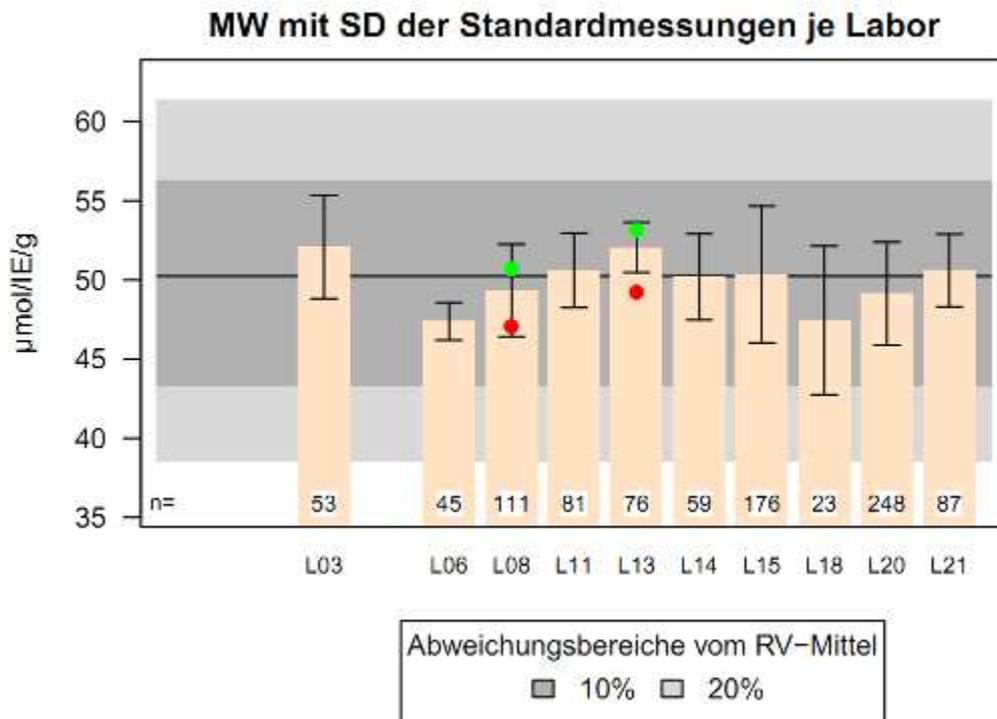
Beispiel Grafik 1

Grafik 1 (jeweils links oben) zeigt jeweils für einen Parameter alle Einzelwerte der Standardmessungen der Labore in Abhängigkeit vom Termin der Messung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nicht alle Labore die vorgeschriebenen Standards mit gemessen haben bzw. die Messdaten liefern konnten (siehe Abschnitt 4).



Zeichenerklärung Grafik 1

Als rote Punkte mit Labornummernangabe sind zusätzlich die Ergebnisse aus den Ringversuchen (RV) mit Zeitbezug dargestellt. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte aus den 4 Einzelmessungen je Labor des jeweiligen Ringversuchs für den jeweiligen Standard. Die Grafik ist unterlegt mit dunkel- und hellgrauen Balken. Sie geben den Bereich $\pm 10\%$ und $\pm 20\%$ vom Mittelwert des Standards beim Ringversuch wider. Wurde der Standard in 2 Ringversuchen mit gemessen, so wurde für diese grauen Balken der Trend der Mittelwertveränderung berücksichtigt.

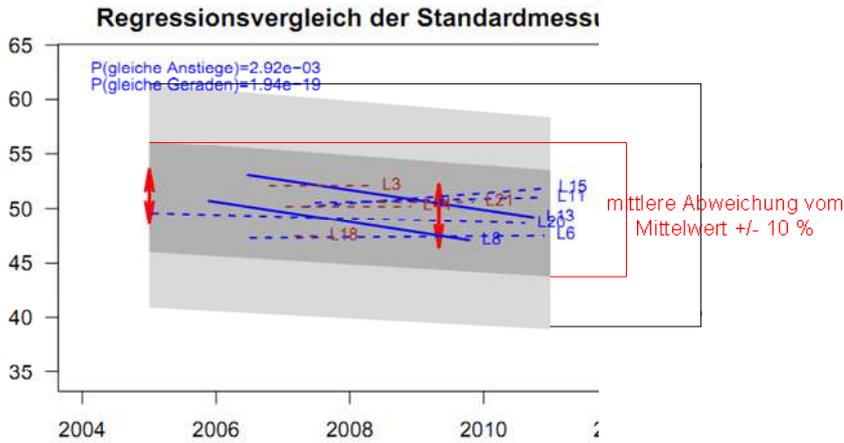


Beispiel Grafik 2

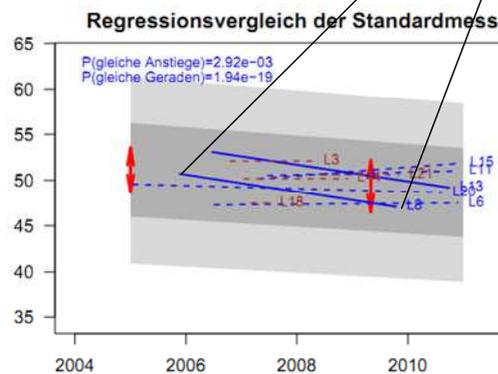
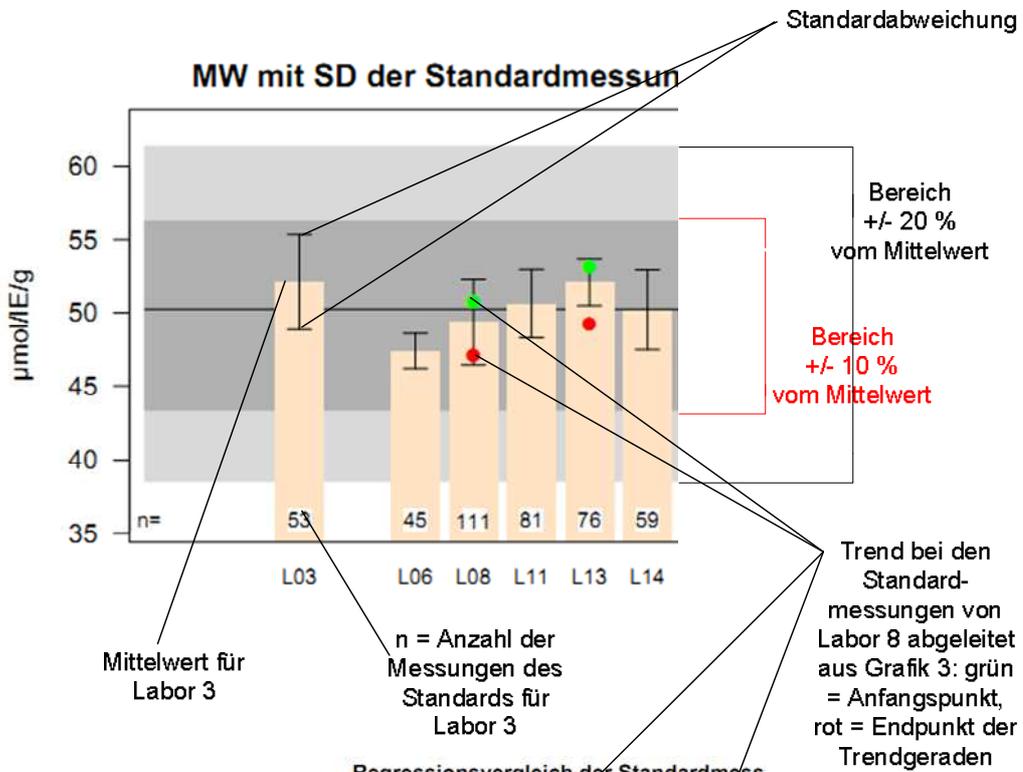
Grafik 2 (jeweils links unten) zeigt jeweils die Mittelwerte aller Standardmessergebnisse pro Labor (von 2005 bis 2012) als Balkendiagramm mit Standardabweichung. Die Anzahl n der Messwerte ist unten im Balken zu sehen, die Labornummer unter der x-Achse. Die teilweise eingefügten grünen und roten Punkte stellen den Anfangs- (grün) und Endpunkt (rot) der Regressionsgeraden der Trendanalyse aus Grafik 3 dar; diese Punkte sind nur eingefügt, wenn es einen signifikanten linearen Trend für das Labor gibt.

Die Grafik ist unterlegt mit dunkel- und hellgrauen Balken. Sie geben den Bereich $\pm 10\%$ und $\pm 20\%$ vom Mittelwert des Standards beim Ringversuch wieder. Der Mittelwert selbst ist als schwarze Linie eingezeichnet.

Wurde der Standard in 2 Ringversuchen mit gemessen, ist der Mittelwert aus beiden Ringversuchen hinterlegt. Bei unterschiedlichen Mittelwerten in beiden Ringversuchen sind die dunkel- und hellgrau hinterlegten Balken breiter. Es wird berücksichtigt, dass bei einem Trend zwischen den beiden Ringversuchsterminen je nach Zeitpunkt der Standardmessungen der Mittelwert eines Labors höher oder niedriger als der Gesamtmittelwert liegen kann (siehe Basis für Grafik 2). Insbesondere bei einem Trend zwischen den beiden Ringversuchsterminen kann dann auch die Streuung innerhalb eines Labors (Standardabweichung) größer sein.

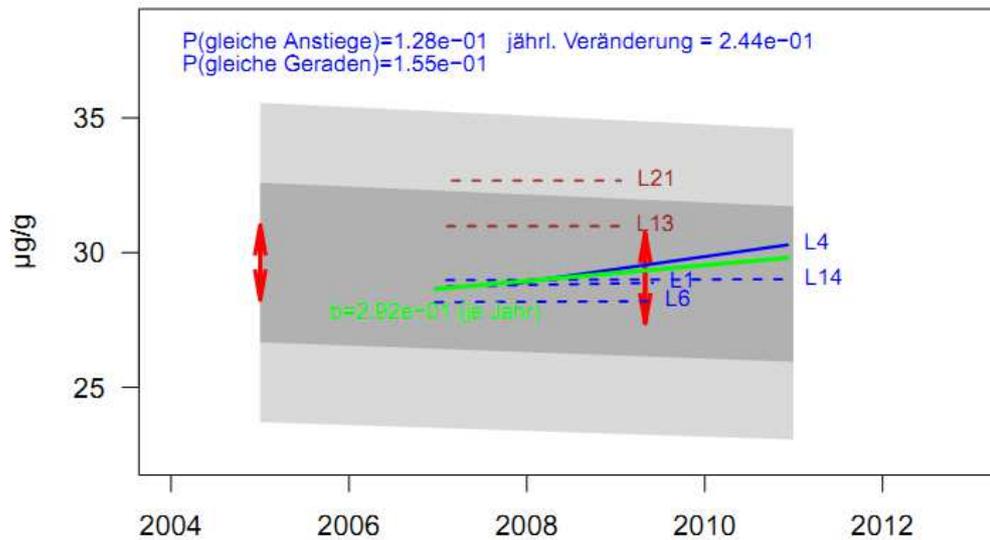


Basis für graue Balken der Grafik 2



Zeichenerklärung Grafik 2

Regressionsvergleich der Standardmessungen



Beispiel Grafik 3

Grafik 3 (jeweils rechts oben) gibt die Ergebnisse der statistischen Regressionsanalyse der Standardmessungen je Labor an. In die Auswertung einbezogen wurden alle Daten vom ersten Ringversuch an bis zum 31.12.2010. Lag der erste Ringversuch nach dem 1.1.2007, so wurden alle Daten ab Beginn der Aufnahme bis Ende 2010 verwendet. Es wurde geprüft, ob bei den Laboren, die Daten über einen Zeitraum von mindestens 2 Jahren geliefert haben, ein signifikanter zeitlicher linearer Trend bei den Messergebnissen festzustellen ist. War das der Fall, so wurde für dieses Labor die Trendlinie durchgezogen in dunkelblau dargestellt und hinten mit der Labornummer versehen. Gab es keinen signifikanten Trend, so ist die Linie gestrichelt dunkelblau. Die Länge der jeweiligen Linie zeigt den Messzeitraum an.

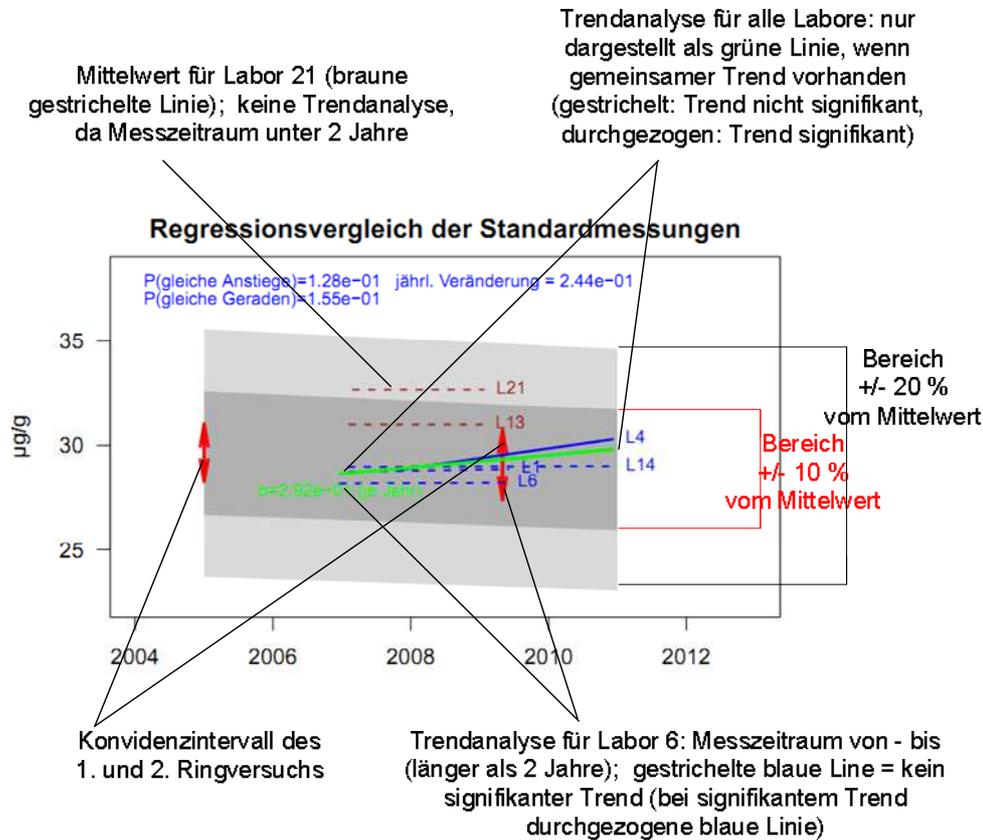
Für alle Labore, die nur für einen kürzeren Zeitraum als 2 Jahre Daten geliefert haben, wurde kein zeitlicher Trend geprüft. Die Ergebnisse dieser Labore wurden als gestrichelte Mittelwertlinie in der Länge des Messzeitraums in der Farbe braun dargestellt.

Auch diese Grafik ist unterlegt mit dunkel- und hellgrauen Balken für den Bereich +/- 10 % und +/- 20 % des Mittelwerts des Standards beim Ringversuch. Zusätzlich sind rote Pfeile eingefügt, die das Konfidenzintervall des/der Mittelwerte des jeweiligen Ringversuchs beschreiben.

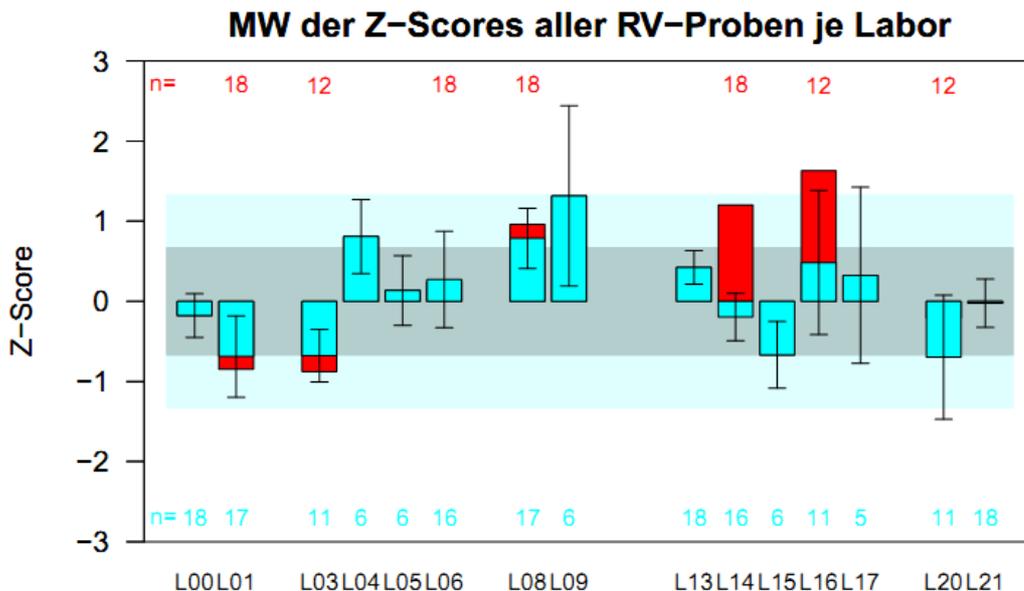
Des Weiteren wurde getestet, ob die Trendgeraden der Labore parallel (siehe P [gleiche Anstiege] links oben in der Grafik) bzw. gleich (siehe P [gleiche Geraden] links oben in der Grafik) sind. Dabei wird durch P(...) die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten dieser Hypothese angegeben. In den wenigen Fällen, bei denen P [gleiche Geraden] > 0.05 ist (d. h. gegen die Gleichheit aller Trends ist nichts einzuwenden), ist eine grüne Gesamt-Trendgerade für alle Labore eingezeichnet; sie ist im Falle der Signifikanz des Trends durchgezogen, ansonsten gestrichelt dargestellt. Bei einem signifikanten Trend ist die Steigung der Geraden (b) grün angegeben (= Veränderung des Parameters pro Jahr in der Einheit des Parameters). Auch hier wurden nur Daten von Laboren mit mehr als 2 Messjahren in die Berechnung einbezogen.

Diese Trendanalyse prüft nur lineare Trends und deren Signifikanz. Wenn es z.B. durch einen Methodenwechsel zu einem Sprung in einer Datenreihe kommt, das heißt, wenn die ersten Jahre gleichmäßig höhere Werte und in

den Folgejahren gleichmäßig niedrigere Werte gemäßen werden, so wird die Trendanalyse einen signifikanten linearen Trend nach unten ergeben und somit eine kontinuierliche Abnahme der Werte „vortäuschen“. Aus diesem Grund sind die Trendanalysen mit Vorsicht zu bewerten oder müssen im Einzelfall näher betrachtet und geprüft werden.



Zeichenerklärung Grafik 3



Beispiel Grafik 4

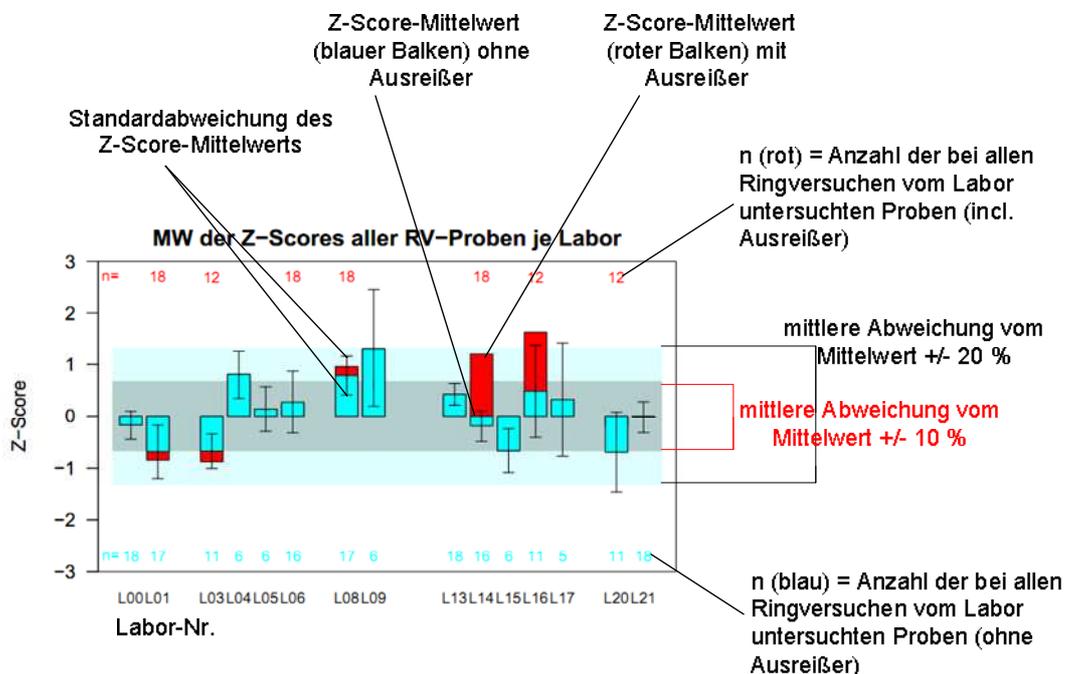
Grafik 4 (jeweils rechts unten) zeigt ausgewählte Ergebnisse der Ringversuche 2005 bis 2009 für alle beteiligten Labore für den jeweiligen Parameter und

Standard. Dargestellt als blaue Balken sind die Mittelwerte mit dem jeweiligen Konfidenzintervall der Z-Scores aller Mittelwerte aus allen Ringversuchen (maximal 3) für jede Einzelprobe (maximal 6 pro Ringversuch) für jedes Labor. Der Z-Score wird berechnet aus dem Quotienten der Differenz des jeweiligen Labormittelwertes zum Mittelwert aller Labore und der Standardabweichung aller Labore:

$$\text{Z-Score} = (\text{MW}_{\text{Lab}} - \text{MW}_{\text{ges}}) / \text{SD}_{\text{ges}}$$

Er ist ein Maß für die Abweichung des Labormittelwertes vom Mittelwert aller Labore in Abhängigkeit von der Streuung unter den Laboren. Z-Scores größer 3 wurden vor dieser Auswertung gestrichen; sie galten bei der Ringversuchsauswertung als Ausreißer (Blum U., Heinbach R. 2005 a+b, 2006, 2007 a+b, 2008, 2009, 2010) und wurden deshalb für die Trendermittlung eines Labore nicht berücksichtigt. Um allerdings festzustellen, ob die Ausreißer eines Labore den gleichen Trend zu Mehr- oder Minderbefunden haben wie die in die Trendauswertung einbezogenen Werte, ist zusätzlich als roter Balken der Mittelwert der Z-Scores mit allen Werten – also auch den als Ausreißer bewerteten Werten größer 3 – dargestellt.

Ist der Mittelwert der Z-Scores für ein Labor von Null verschieden – das ist der Fall, wenn das Konfidenzintervall nicht den Wert Null enthält - deutet das auf eine bedeutsame Abweichung zu Mehr- (Mittelwert positiv) oder Minderbefunden (Mittelwert negativ) im Vergleich zu den anderen Laboren hin. Geht der Trend mit Einbeziehung der Ausreißer in die gleiche Richtung, so deutet das umso mehr auf einen abweichenden Trend dieses Labors hin.



Zeichenerklärung Grafik 4

Um besser abschätzen zu können, wie bedeutsam der Trend eines Labore zu Mehr- oder Minderbefunden ist, wurden in der Grafik dunkel- und hellblaue Querbalken hinterlegt, die einer mittleren Abweichung vom Mittelwert von etwa 10 bzw. 20 % entsprechen. Die Basis für die Berechnung dieser Querbalken ist die vom GAFA erstellte Tabelle (siehe Anhang 1, Tabelle 21) der bei Ringversuchen zulässigen relativen Standardabweichungen zwischen den Laboren für jede

Untersuchungs-methode und jeden Parameter. Sie basiert wiederum auf der Auswertung aller Ringversuche 2005 bis 2009; für jeden Parameter wurde ermittelt, wie groß die mittlere relative Standardabweichung bei allen Proben aus allen Ringversuchen ist, soweit die Gehalte der Proben in einem gut messbaren Bereich lagen. Aus der mittleren relativen Standardabweichung kann dann berechnet werden, wie groß der Z-Score für eine Abweichung des Messwertes vom Mittelwert von 10 bzw. 20 % ist.

Für die abschließende Bewertung der Aussagen der Grafik ist allerdings zu beachten, wie viele Daten von Ringversuchsproben pro Labor in den Z-Score-Mittelwert eingehen. Diese Anzahl ist in blau unterhalb des jeweiligen Balkens (ohne Ausreißer) bzw. in rot oberhalb der Balken (mit Ausreißer) gedruckt; manche Labore haben nicht an allen Ringversuchen teilgenommen oder nicht für alle Proben Daten geliefert. Je nach Teilnahme und Datenlieferung der an den Ringversuchen beteiligten Labore und der Anzahl der Ringversuche je Parameter kann die Datenbasis je Labor bei maximal 6, 12 oder 18 Datensätzen liegen.

Ziel dieser Auswertung ist es, zu prüfen, ob Labore, bei denen stark abweichende Ergebnisse für bestimmte Parameter der Standardmessungen festgestellt wurden, auch bei den Ringversuchen auffällig abweichende Ergebnisse hatten. Findet nämlich ein Labor für einen Parameter bei dem über einen längeren Zeitraum mit gemessenen Standard deutlich niedrigere Werte als die anderen Labore, so kann dies im günstigen Fall an der speziellen Zusammensetzung des Standards liegen und somit standardprobenspezifisch sein. Allerdings ist es auch möglich, dass die verwendete Messmethode abweichende Ergebnisse im Vergleich zu den anderen Laboren liefert. Dies würde bedeuten, dass auch die Messergebnisse für die im Rahmen der BZE II gemessenen Proben nicht mit denen der anderen Labore/Länder vergleichbar sind. Dies müsste sich dann auch in den Ringversuchsergebnissen der betroffenen Labore niederschlagen, das heißt, es müsste ein Trend zu Mehr- oder Minderbefunden wie beim Standard erkennbar sein. Die Überprüfung eines solchen Trends erfolgte anhand der Z-Scores wie oben beschrieben.

7. Ergebnisse und Bewertungen

Die Ergebnisse der Standardmessungen der Labore und der Ringversuche werden im Folgenden nach Methoden zusammengefasst beschrieben und bewertet.

7.1. Streuungen innerhalb der Labore bei allen Parametern

Unabhängig von der Vergleichbarkeit der Ergebnisse für alle Parameter und Methoden zwischen den beteiligten Laboren ist auch die Streuung innerhalb der Labore zu beachten. Normalerweise erlauben Labore bei Wiederholungsmessungen der gleichen Probe in der Regel Abweichungen von 10 %. Für manche Parameter, die schwierig zu messen sind oder bei 2-stufigen Verfahren (Aufschluss oder Extraktion plus Messung) werden manchmal größere Abweichungen geduldet, bei sehr gut reproduzierbar zu messenden Parametern manchmal auch niedrigere.

In der folgenden Tabelle 3 sind die relativen Standardabweichungen (relative Standardabweichung = Variationskoeffizient $VK = S * 100 / MW$) innerhalb des jeweiligen Labore für alle Methoden und Parameter der mit gemessenen

Standards aufgelistet. Zur schnellen Erkennung sind Standardabweichungen zwischen 10 und 15 % gelb, zwischen 15 und 20 % orange und größer 20 % rot hinterlegt.

Es wird sofort deutlich, dass bei bestimmten Parametern alle Labore große Standardabweichungen haben. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Gehalte mancher Parameter in den untersuchten Standards sehr gering sind und dies dann zu den höheren Standardabweichungen führen kann (siehe z. B. Fe (AKED (B))).

Im Einzelnen zeigen sich unterschiedliche Streuungen innerhalb der Labore bei den verschiedenen Methoden. So liegen die laborinternen relativen Standardabweichungen bei der CN-Bestimmung in der Regel unter 5 %; nur bei niedrigen N-Gehalten haben zwei Labore relative Standardabweichungen über 10 % (L14, L21). Auch bei Gesamtaufschlüssen und dem Oxalat-Extrakt sind die laborinternen Streuungen gering; die relativen Standardabweichungen liegen in der Regel unter 10 %. Nur bei einigen Parametern mit niedrigen Gehalten liegen die relativen Standardabweichungen über 10 %. Dies gilt ähnlich für Königswasser-Aufschlüsse von Boden- und Humusproben. Hier fallen nur die Na-Ergebnisse mit relativen Standardabweichungen zwischen 20 und 40 % auf. Dies liegt sicherlich auch an den geringen Gehalten und der Problematik hoher Blindwerte für Na. Ansonsten sind nur bei Parametern mit niedrigen oder sehr niedrigen Gehalten die relativen Standardabweichungen über 10 %.

Bei allen Austauschkapazitätsbestimmungsmethoden in Boden und Humus fällt auf, dass jeweils die Na-Gehaltsbestimmungen mit relativen Standardabweichungen zwischen 20 und 50 % bei den meisten Laboren problematisch sind. Alle übrigen Parameter haben häufig relative Standardabweichungen zwischen 10 und 15 %, die bei niedrigen oder sehr niedrigen Gehalten auch bis 20 % gehen können.

Bei den pH-Wert-Messungen fällt auf, dass insbesondere beim pH-Wert H₂O in Bodenproben die relativen Standardabweichungen hoch sind; 5 Labore haben relative Standardabweichungen von 20 bis 40 %. Hier muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass es sich nicht direkt um die pH-Werte, sondern die daraus durch Entlogarithmierung berechneten Protonen-Konzentrationen (H⁺) handelt, die natürlich deutlich mehr streuen als die pH-Werte.

Bei den übrigen pH-Wert-Methoden fallen die Labore 0 und 21 mit hohen relativen Standardabweichungen im Vergleich zu den Laboren 11 und 13 mit relativen Standardabweichungen unter 10 % auf. Auch bei der Korngrößenbestimmung differenziert sich die Streuung eher nach Laboren als nach Parametern. Besonders hohe relative Standardabweichungen hat hier das Labor 21.

Tabelle 3:

Relative Standardabweichungen (%) für alle Parameter und Methoden der von den Labore gemessenen Standards

(mit Gehaltsangabe des jeweiligen Parameters im jeweiligen Standard; sn= sehr niedrig, n= niedrig, m= mittel, h= hoch)

Methode	Gehalt	L00	L01	L03	L04	L06	L08	L11	L13	L14	L15	L18	L20	L21
EA (B) C	m	2,6		2,2	1,8	2,6	4,8		1,1	3,9	3,1		1,7	6,1
EA (B) N	n	5,5		8,6	4,3	4,4	9,2		1,5	18,5	6,8		5,6	13,2
EA (H) C	h					2,6			1,6		0,5			
EA (H) N	m					1,8			1,6		1,3			

Method	Gehalt	L00	L01	L03	L04	L06	L08	L11	L13	L14	L15	L18	L20	L21
AKED (B) Al	m			6,2		2,5	5,9	4,6	3,0	5,4	8,6	9,9	6,6	4,5
AKED (B) Ca	n			9,3		7,1	10,7	5,4	4,6	5,5	8,4	13,0	15,2	6,8
AKED (B) Fe	s n					18,1			16,0	13,6	22,6	16,4		19,6
AKED (B) H+(x 10 ³)	m			7,5		9,7	15,1		6,6	12,6	12,6		21,0	16,8
AKED (B) K	n			7,9		4,0	10,6	6,8	4,4	11,2	14,5	12,0	8,7	11,2
AKED (B) Mg	n			8,5		5,2	8,6	7,9	5,9	6,8	12,4	13,1	10,1	12,0
AKED (B) Mn	n			7,2		11,1	13,7	15,3	11,2	11,2	14,7	15,6	26,1	8,7
AKED (B) Na	s n			20,0		27,1	17,5	42,0	14,0	21,9	30,5	24,3	29,4	
AKED (H) Al	m			10,1		17,9		9,5	14,7	10,8	17,6	8,1		10,9
AKED (H) Ca	m			9,0		8,4		2,3	9,3	5,2	11,9	3,7		5,6
AKED (H) Fe	m					20,8			16,3	18,9	18,7	9,9		14,6
AKED (H) H+(x 10 ³)	m			20,4		14,6			7,2	6,5	14,4	9,0		9,6
AKED (H) K	m			5,8		8,7		3,5	11,5	10,7	14,0	5,7		6,3
AKED (H) Mg	m			4,4		6,9		3,0	10,2	5,6	11,6	3,9		6,8
AKED (H) Mn	m			7,6		10,1		4,1	10,4	10,1	11,4	7,4		3,0
AKED (H) Na	m			19,8		24,4		19,2	28,7	37,8	31,1	20,0		12,1
AKT (B) Ba Rück	m			6,1		3,0			3,4	5,1	7,3		11,9	
AKT (B) Ca	n			6,0		13,8			4,8	5,4	10,7		18,1	
AKT (B) K	m			13,3		20,7			8,1	4,5	27,5		15,9	
AKT (B) Mg	n			22,4		9,8			11,4	12,0	25,2		19,8	
AKT (B) Na	s n			29,3		56,7			58,1		35,7		32,9	
KW (B) Al	m		6,7	2,9	5,3	1,6	8,1	7,1	2,7	3,3			3,7	8,2
KW (B) Ca	m		4,4	3,7	4,8	3,6	9,8	4,9	2,3	3,7			6,5	4,4
KW (B) Fe	h		6,6	3,0	5,0	2,5	7,1	3,2	2,7	6,2			3,5	5,0
KW (B) K	n		10,6		11,9	10,7			4,6	10,7			17,2	6,3
KW (B) Mg	m		5,0	2,4	4,7	3,1	8,5	3,3	2,2	2,6			3,8	4,0
KW (B) Mn	m		5,7	2,9	4,0	2,1	8,8	5,5	1,8	3,2			3,9	3,7
KW (B) Na	n		22,1	13,5	20,4	23,2		25,0	8,9	8,7			12,3	
KW (B) P	h		5,8	2,8	4,1	3,2	7,8	3,4	3,4	4,4			4,9	3,4
KW (B) S	n		14,5	6,1	6,6	5,4			5,8	4,3			13,2	10,5
KW (B) Cd	n		16,0	6,5	8,4	6,8			13,7	10,9			9,0	7,3
KW (B) Co	m		6,0	4,9	5,8	2,8		6,2	4,3	3,5				7,6
KW (B) Cr	h		7,5	3,9	7,5	2,2		6,2	4,1	5,8			8,4	9,0
KW (B) Cu	n		8,6	14,5	8,4	3,2	13,3	10,0	6,4	14,9			5,4	10,7
KW (B) Ni	m		5,3		7,0	3,9			2,4	8,1				7,2
KW (B) Pb	n		4,1	3,3	6,8	8,6	8,5		4,8	4,3			6,0	5,2
KW (B) Zn	m		6,5	5,1	5,7	2,6	7,6	3,8	4,0	4,8			5,4	5,7
KW (H) Al	s n			7,5		6,3		14,8	8,7	3,6	4,4			5,9
KW (H) Ca	m			5,6		6,5		3,5	2,6	3,9	6,5			3,2
KW (H) Fe	s n			7,2		6,5		6,1	4,4	8,8	8,7			5,5
KW (H) K	n					6,8			8,3	6,5	8,5			4,2
KW (H) Mg	s n			4,9		5,2		5,3	2,9	4,0	7,2			2,6
KW (H) Mn	n			7,6		5,1		4,5	2,9	8,4	6,3			5,8
KW (H) Na	n			31,7		43,6		14,8	34,5	41,3	29,4			
KW (H) P	m			4,1		4,7		3,5	2,9	4,8	4,8			1,6
KW (H) S	m			4,5		4,7			2,7	4,6	6,1			2,2
KW (H) Cd	n			8,3		16,2			13,0	11,9	8,1			4,1
KW (H) Co	s n			6,5				6,8	10,7	11,8	8,9			8,5
KW (H) Cr	s n			7,5				12,1	10,5	11,8	10,2			9,4
KW (H) Cu	m			4,1		3,5		2,9	3,7	4,7	17,0			13,8
KW (H) Ni	n								8,8	11,0	6,6			7,6
KW (H) Pb	m			3,1		4,7		4,4	3,4	7,6	6,1			1,3
KW (H) Zn	n							6,4	4,9	6,0	8,8			8,5

Method	Gehalt	L00	L01	L03	L04	L06	L08	L11	L13	L14	L15	L18	L20	L21
pH H2O (B) H+(x 10 ³)	m	33,1		12,1		24,9	24,0	15,5	12,9	11,0	24,8			39,9
pH CaCl2 (B) H+(x 10 ³)	n	22,2		6,2		14,4	15,1	5,8	9,4	11,2	16,4			33,8
pH KCl (B) H+(x 10 ³)	m	23,0		6,7		12,3	12,6	9,0	9,6	11,7	13,6			17,8
pH H2O (H) H+(x 10 ³)	m			7,4		6,9		7,9	8,6	13,0	12,3			
pH CaCl2 (H) H+(x 10 ³)	m			9,8		3,2		3,5	5,2	6,4	6,5			
pH KCl (H) H+(x 10 ³)	m			12,5		4,9		6,6	5,7	12,0	10,8			
WEX (B) Al	n					10,8	7,4		15,0	14,2			8,8	19,0
WEX (B) Ca	m					15,1	14,3		10,8	17,5				23,6
WEX (B) Cl	m			13,2		13,2	4,7		6,0	24,0	12,3			9,8
WEX (B) DOC	m					11,5	3,5		7,8	22,3				15,4
WEX (B) Fe	n					27,6	19,9		11,8	15,1			8,5	36,3
WEX (B) H+(x 10 ³)	s n					10,7			8,9					30,4
WEX (B) K	m					10,4	10,7		8,5	9,4				10,8
WEX (B) LF	m								8,9	7,0				
WEX (B) Mg	m					13,0	10,9		13,8	11,9				15,6
WEX (B) Mn	m					14,4	11,6		21,0	19,2			22,3	18,0
WEX (B) Na	m					6,8	9,8		8,1	8,6				7,2
WEX (B) Nges	n					11,7	4,5		7,2					15,1
WEX (B) NH4-N	n					28,0	47,8		20,8	30,2				29,0
WEX (B) NO3-N	n			11,3		27,2	14,0		6,0	20,2	13,4			12,1
WEX (B) SO4-S	m					7,9			8,0	7,1	8,4			8,1
KORN (B) TON	m	5,2	3,9			8,0					7,9			7,0
KORN (B) FU	m	5,8	6,5			4,7					12,4			25,4
KORN (B) MU	m	10,0	5,5			4,9					5,5			22,5
KORN (B) GU	m	9,7	8,5			37,8					11,2			
KORN (B) FS	n	11,3	9,3			6,2					7,9			18,2
KORN (B) MS	n	16,2	6,2			5,6					6,6			29,5
KORN (B) GS	m	39,5	12,6			8,3					10,1			35,4
GA (B) Al	m								1,1	5,7	6,2		2,2	
GA (B) Ca	m								1,1	7,7	7,7		3,3	
GA (B) Fe	m								1,2	7,5	7,9		9,0	
GA (B) K	m								2,3	5,3	7,0		8,9	
GA (B) Mg	n								0,8	8,0	7,7		10,8	
GA (B) Mn	n								1,4	4,9	7,9		8,8	
GA (B) Na	m								1,2	4,6	6,0		3,7	
GA (B) P	n								1,9	8,2	9,2		5,0	
GA (B) S	n								2,6	15,1	9,9		13,1	
GA (B) Cd	n								5,1	13,8	15,9			
GA (B) Co	n								8,0	6,0	5,7			
GA (B) Cr	m								7,8	4,9	7,9			
GA (B) Cu	n								8,6	14,7	7,6			
GA (B) Ni	m								14,1	9,2	7,8			
GA (B) Pb	m								3,5	9,7	6,4		7,1	
GA (B) Zn	m								2,4	7,5	8,3		6,7	
OX (B) Al	m			4,5		6,9	4,9		3,6	7,8	4,3		7,5	
OX (B) Fe	m			4,7		9,1	4,5		4,6	8,1	3,3		6,1	

Method	Gehalt	L00	L01	L03	L04	L06	L08	L11	L13	L14	L15	L18	L20	L21
AKEE (B) Al	m			3,2		3,0	7,3		4,2		5,6		4,4	
AKEE (B) Ca	m			5,2		4,7	11,2		7,5		7,1		4,9	
AKEE (B) Fe	n					10,0			28,6		21,7			
AKEE (B) H+(x 10 ³)	m					6,7	11,5		12,8		25,3		10,3	
AKEE (B) K	n			8,7		3,8	10,1		6,4		4,8		6,1	
AKEE (B) Mg	n			6,2		6,4	7,8		7,8		8,4		13,4	
AKEE (B) Mn	n			7,9		17,1	20,5		19,0		12,2		12,7	
AKEE (B) Na	n			18,4		12,5	20,8		23,1		12,2		10,2	

7.2 Bewertung der Ergebnisse der Standardmessungen und der Ringversuche

Im Folgenden wird die generelle Vorgehensweise bei der Bewertung der Ergebnisse der Standardmessungen und der Ringversuche beschrieben. Aufbauend auf den in Abschnitt 6 beschriebenen grafischen Darstellungen der Ergebnisse und den diesen Grafiken zu Grunde liegenden Daten sowie den in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnissen zu Streuungen innerhalb der Labore wurde für jeden Parameter jeder Methode und für jedes Labor eine einheitliche Bewertung vorgenommen, die dann in Tabellenform zusammengefasst wurde. In diesen für jede Methode gleich aufgebauten 2 Tabellen sind jeweils in der ersten die laborübergreifenden Ergebnisse und Bewertungen und in der zweiten die Bewertungen der einzelnen Labore enthalten. In diesen Tabellen sind alle wichtigen Bewertungen zusammengefasst. Dabei sind folgende Punkte zu beachten:

- Labore, die bei den Ringversuchen nicht mindestens an 2 Ringversuchen teilgenommen haben (Anzahl n der Ringversuchsproben > 6), wurden bezüglich der Ringversuche nicht bewertet (Ausnahme: Korngrößenbestimmungen; hier gab es nur einen Ringversuch).
- Nur für Labore, für die sowohl Standardmessungsdaten als auch Ringversuchsdaten vorliegen, werden Aussagen zu eindeutigen Trends für bestimmte Parameter gemacht (Spalte 6 der jeweils 2. Tabelle).

Die **laborübergreifende Tabelle** beginnt in **Spalte 1** mit der Anzahl der Labore, die Daten zum jeweiligen Parameter geliefert haben; liegt diese Zahl unter 6, so ist jede Bewertung mit Vorsicht zu betrachten, da sie nicht mehr repräsentativ für die BZE-Labore ist.

Die **zweite Spalte** gibt die Variation (Streubreite) der Mittelwerte der Labore für jeden Parameter an (Basis: Grafik 2, Abschnitt 6). Als akzeptabel wurden hier Variationen unter +/- 20 % um den Gesamtmittelwert (= Gesamtmittelwert aller Labore aus den Ringversuchen) angesehen; höhere Variationen sind deshalb rot markiert. Fiel ein einzelner Labormittelwert heraus, so wurde er bei der bei der Variationsangabe nicht berücksichtigt.

In der **dritten Spalte** ist die Variation (Streubreite) der Einzelwerte aller Labore für jeden Parameter dargestellt (Basis: Grafik 1, Abschnitt 6); als akzeptabel wurden Variationen unter +/- 40 % angesehen; höhere Variationen sind auch hier rot markiert.

Die **vierte Spalte** gibt Auskunft über signifikante Trends, soweit sie für alle Labore gemeinsam ermittelt wurden (Basis: Grafik 3, Abschnitt 6). Wenn hier ein

gemeinsamer Trend vorliegt, ist davon auszugehen, dass sich das Standardmaterial während der Messperiode verändert hat, was weitere Auswertungen schwierig macht.

In der **fünften Spalte** dieses Blocks ist angegeben, wenn für den jeweiligen Parameter sich die Mittelwerte bei beiden Ringversuchen 2005 und 2009 deutlich unterscheiden; dies ist dann als Trend beschrieben. Die Ursache kann auch hier eine Standardveränderung sein; möglich ist aber auch, dass Methoden- oder Gerätewechsel in den Laboren zu anderen Ergebnissen geführt haben.

Im der jeweils **2. Tabelle** sind die **einzelnen Labore** bewertet.

In der **ersten Spalte** dieser Tabelle sind die Labore aufgeführt, die keine Daten zu dem jeweiligen Parameter geliefert haben und damit nicht bewertet werden können.

In der **zweiten Spalte** ist aufgelistet, bei welchen Laboren der Mittelwert des jeweiligen Parameters deutlich höher oder niedriger als der Gesamtmittelwert über alle Labore ist (Basis: Grafik 2, Abschnitt 6). In schwarz sind die Labore dargestellt, deren Mittelwert +/- 10-20 % vom Gesamtmittelwert abweicht; in rot und fett sind die Labore dargestellt, deren Mittelwert mehr als +/- 20 % vom Gesamtmittelwert abweicht.

Spalte 3 informiert über die Labore, deren interne relative Standardabweichung größer als 10 % für den jeweiligen Parameter ist (Tabelle 3, Abschnitt 7.1). In schwarz sind die Labore dargestellt, deren interne relative Standardabweichung zwischen 10 und 15 % liegt, in rot die Labore mit relativen Standardabweichungen von 15 bis 20 % und in rot und fett die Labore mit relativen Standardabweichungen größer 20 %.

Spalte 4 gibt Auskunft über signifikante lineare zeitliche Trends der Labore für den jeweiligen Parameter (Basis: Grafik 3, Abschnitt 6). Ist nur ein leichter Trend festzustellen, so ist das betreffende Labor schwarz dargestellt, bei starken Trends rot und fett. Die Ursache für solche Trends können sowohl Standardveränderungen als auch Methodenwechsel sein. **Allerdings hat nur ein Labor Informationen zu Methodenwechsel angegeben, so dass zwischen beiden Ursachen nicht wirklich unterschieden werden kann.**

Die Trendanalyse prüft nämlich nur lineare Trends und deren Signifikanz. Wenn es z.B. durch einen Methodenwechsel zu einem Sprung in einer Datenreihe kommt, das heißt, wenn die ersten Jahre gleichmäßig höhere Werte und in den Folgejahren gleichmäßig niedrigere Werte gemäßen werden, so wird die Trendanalyse einen signifikanten linearen Trend nach unten ergeben und somit eine kontinuierliche Abnahme der Werte „vortäuschen“.

Daher können diese Ergebnisse der Trendanalysen nur schwer gedeutet werden und werden bei der Laborbewertung nur erwähnt, wenn sie extrem auffallen. Sie müßten dann im Einzelfall näher betrachtet und geprüft werden.

In **Spalte 5** sind die Informationen aus den Ringversuchsergebnissen der jeweiligen Labore zusammengefasst (Basis: Grafik 4, Abschnitt 6). Ist der Mittelwert der Z-Scores eines Labore für den jeweiligen Parameter größer +/- 1 (und hat eine Standardabweichung <1), so wird dies als Hinweis auf einen eindeutigen Trend zu größeren oder kleineren Werten bei den Messungen der Ringversuchsproben gewertet. Diese Labore sind in schwarz dargestellt. Ist der Mittelwert der Z-Scores eines Labore für den jeweiligen Parameter größer +/- 1,5 so ist das Labor rot und fett dargestellt. Die Stärke des Trends kann aus der

Überschreitung der dunkel- bzw. hellblauen Balken abgelesen werden. Wenn der Z-Score-Mittelwert eines Labore außerhalb des +/- 10 %- Balkens liegt, so bedeutet dies, dass im Mittel alle Ringversuchs-Ergebnisse dieses Labore um mehr als 10 % vom Mittelwert aller Labore abweicht; diese Labore sind dann unterstrichen. Liegt der Z-Score Mittelwert außerhalb des +/- 20 %- Balkens, so ist das Labor unterstrichen und mit Ausrufezeichen versehen. Verstärken die Ausreißer eines Labors den Trend, so ist ein A hinter dem Labor angegeben. **Auf diese Art bewertet werden allerdings nur Labore, die an mindestens 2 Ringanalysen teilgenommen haben (n>6).** Nur bei Parametern mit nur einer durchgeführten Ringanalyse (n = max. 6) werden auch gleichartige Bewertungen bei n<=6 durchgeführt.

In der **sechsten Spalte** ist zusammengefasst, wenn ein Labor für den jeweiligen Parameter gleichgerichtete Trends zu größeren oder niedrigeren Werten sowohl bei den Mittelwerten der Standardmessungen als auch bei den Ringversuchsmessergebnissen hat. **Für diese Labore ist am stärksten zu vermuten, dass auch bei den normalen Messergebnissen der im Rahmen der BZE II untersuchten Proben ein Trend zu Mehr- oder Minderbefunden im Vergleich zu den anderen Labore besteht.**

Im Folgenden sind die Ergebnisse und Bewertungen in Form der eben beschriebenen Tabellen für jeweils eine Untersuchungsmethode mit allen Parametern zusammengefasst. Daraus wird eine Abschätzung vorgenommen, in wie weit für die einzelnen Parameter der jeweiligen Methode eine Vergleichbarkeit der im Rahmen der BZE II erhobenen Labordaten gegeben ist bzw. mit welchen Streuungen zu rechnen ist.

7.2.1 Bewertung der Ergebnisse der Elementar-Analytik (EA)

Die Bestimmung von C und N mit Elementaranalysatoren führt für Boden- und Humusproben offenbar zu gut vergleichbaren Ergebnissen.

Für die Bestimmung von C und N mit Elementaranalysatoren in Boden- und Humusproben liegt die relative Standardabweichung innerhalb der Labore immer unter 10 % (Tabelle 3, Abschnitt 7.1) und auch zwischen den Laboren liegt die relative Standardabweichung lediglich bei 5 bis 10 % im normalen Konzentrationsbereich. Bei niedrigen Konzentrationen wird die relative Standardabweichung etwas größer (bis 20 %). Mit Ausnahme eines Labore (L14 bei N im Bodenstandard) sind auch keine größeren zeitlichen Trends zu erkennen.

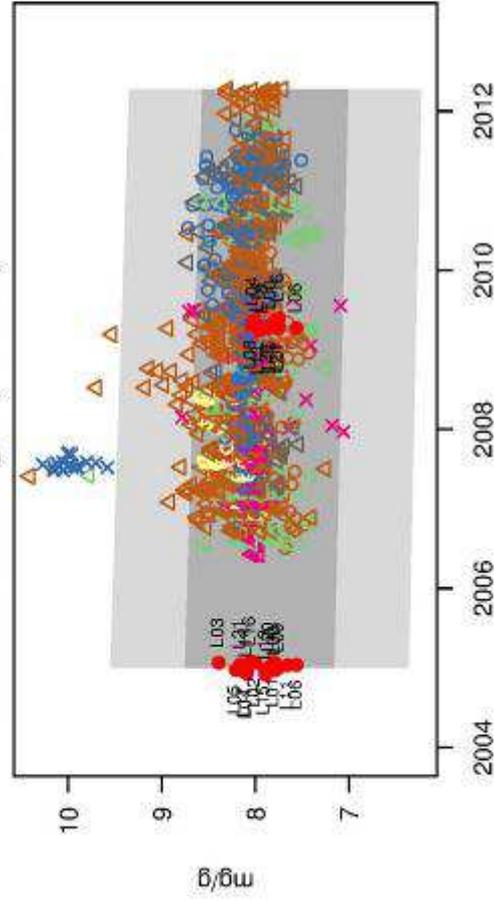
Auffällig ist Labor 20 mit deutlich höheren C-Boden-Werten als die übrigen Labore bei den Standardmessungen; dieser Trend ist jedoch bei den Ringversuchen nicht erkennbar. Die Labore 3 und 14 haben für N in Böden bei den Standardmessungen ca. 10 % niedrigere Werte als die übrigen Labore und die Labore 20 und 21 10 bis 20 % höhere Werte. Allerdings ist bei Labor 14 auch ein zeitlicher Trend festzustellen, der von deutlich zu niedrigen Ergebnissen hin zu normalen Ergebnissen weist. Nur für Labor 14 bestätigt sich der Trend zu niedrigeren N-Werten auch bei den Ringversuchen.

Für die Messungen von C und N in Humusproben liegen nur Daten von 3 Laboren vor, die alle unauffällig sind. Aus den Ringversuchsdaten kann nur entnommen werden, dass das Labor 1 für C tendenziell 10 % niedrigere Werte als die übrigen Labore findet. Das Labor hat jedoch für diesen Parameter keine BZE II-Daten geliefert.

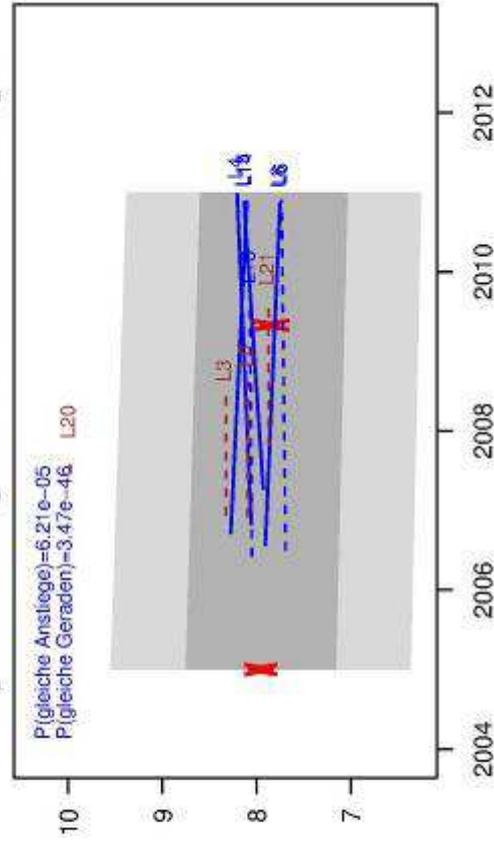
Die Bestimmung von C und N mit Elementaranalysatoren führt für Boden- und Humusproben zu gut vergleichbaren Ergebnissen. Von den bewertbaren Laboren gibt es nur bei Labor 14 einen eindeutigen Trend zu niedrigeren N-Werten in Bodenproben.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: EA (B) , Parameter : C

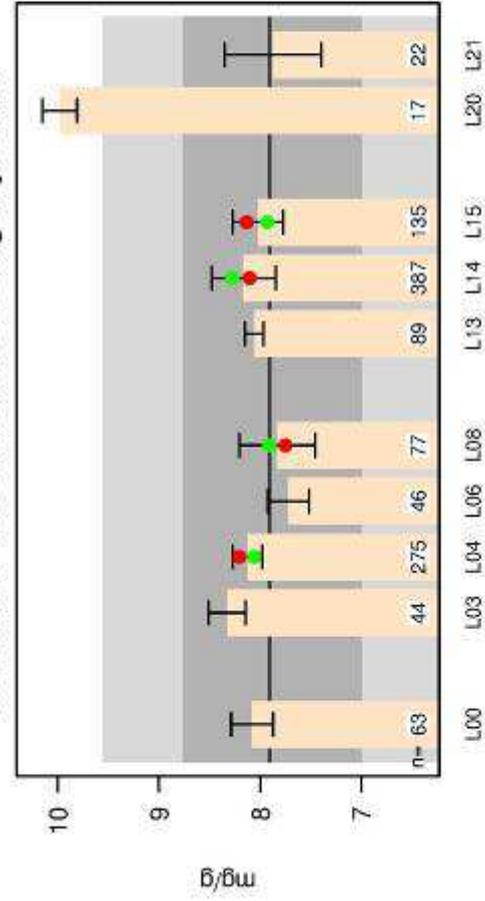
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



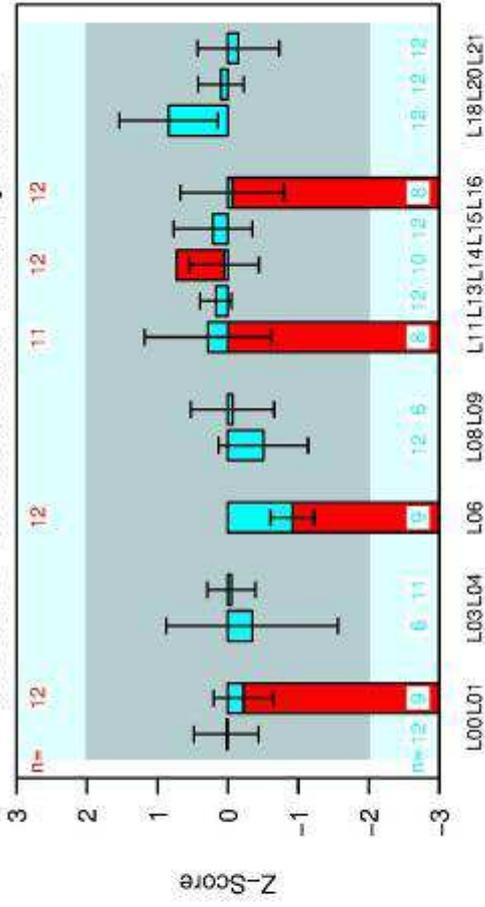
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

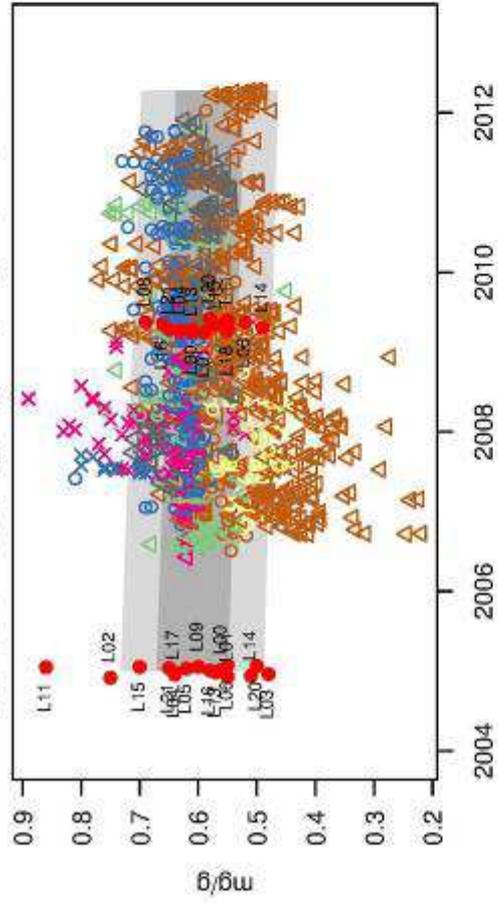


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

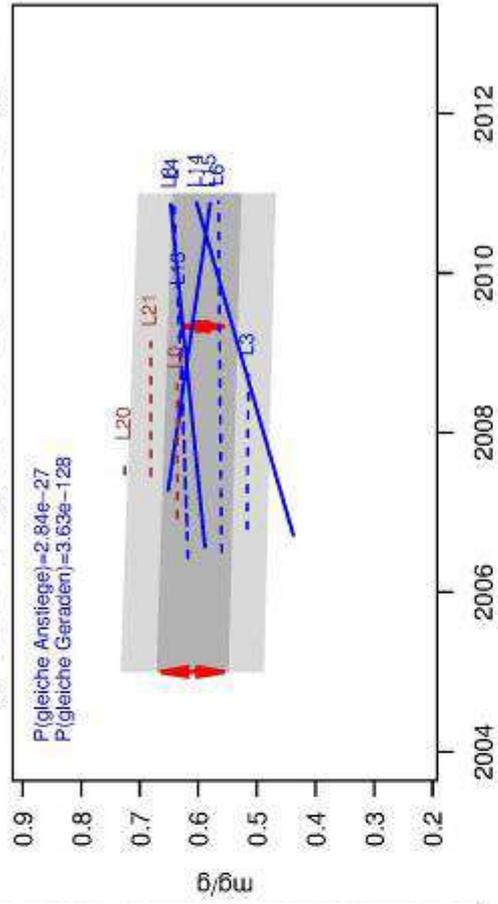
□ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: EA (B), Parameter: N

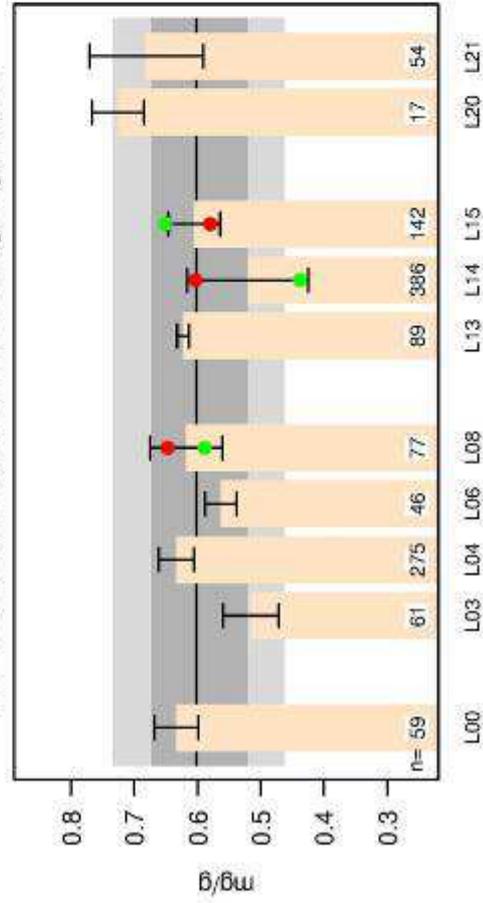
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



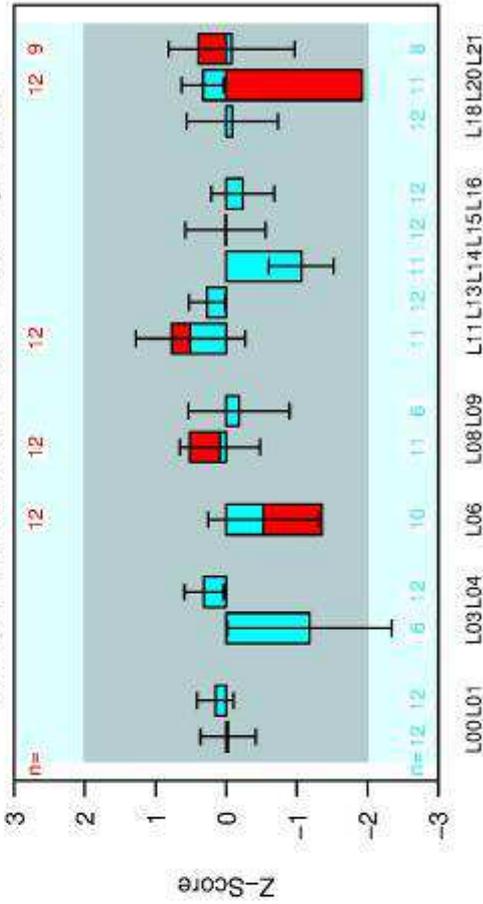
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



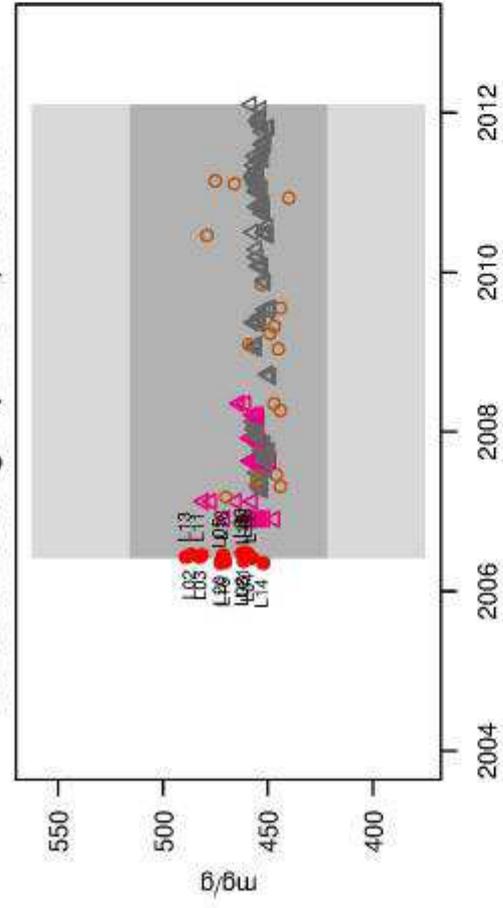
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



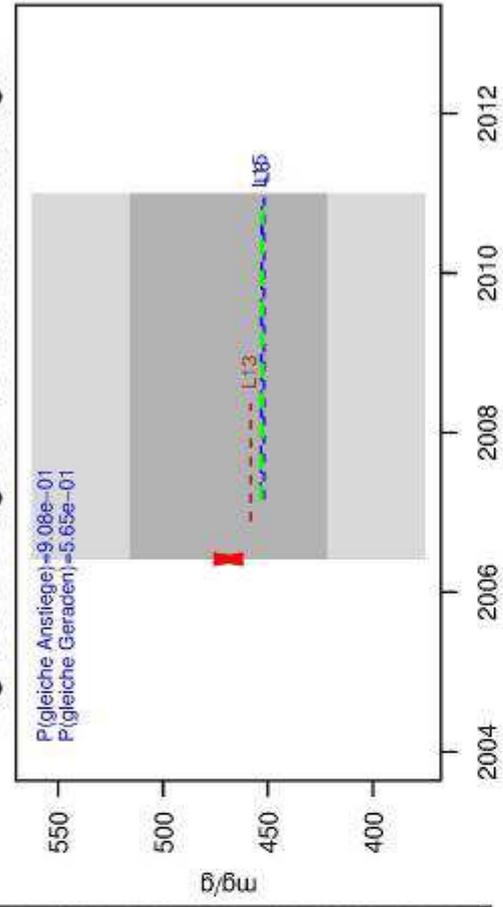
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: EA (H) , Parameter : C

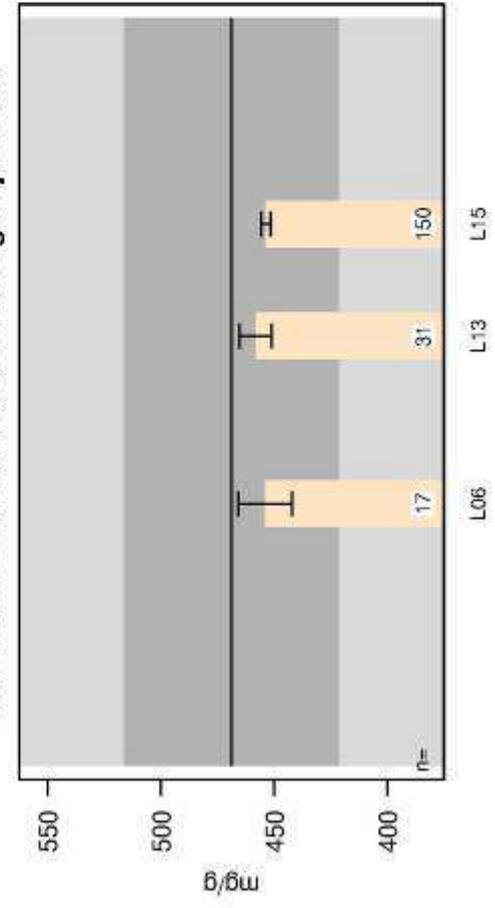
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



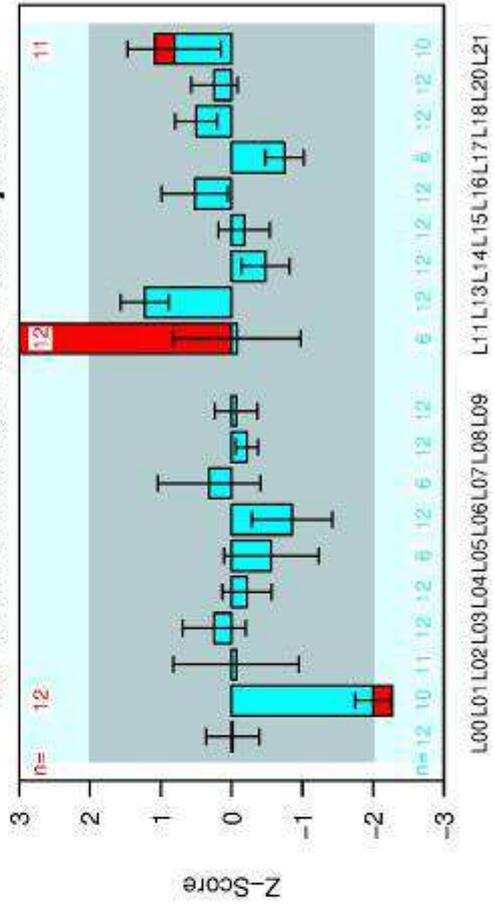
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



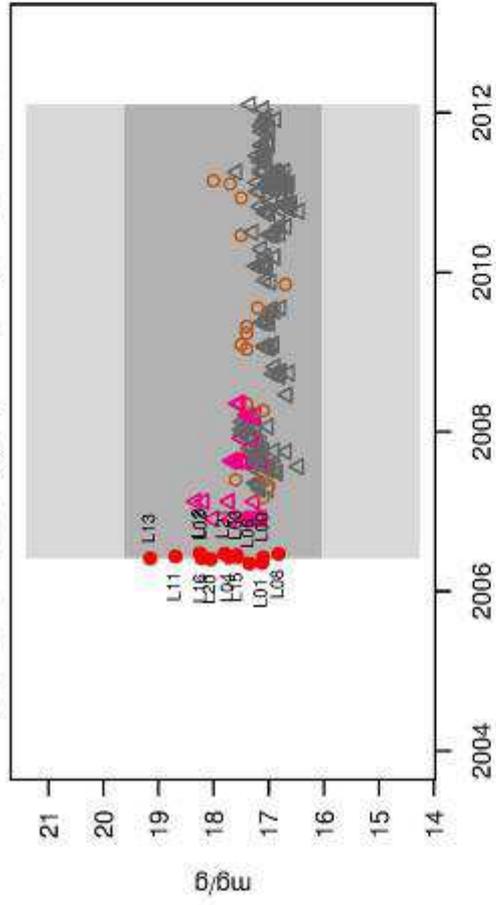
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



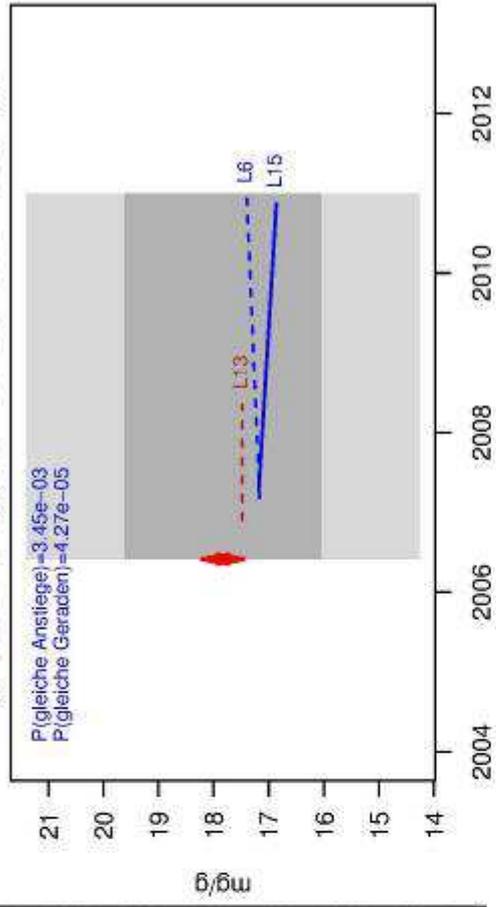
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: EA (H), Parameter: N

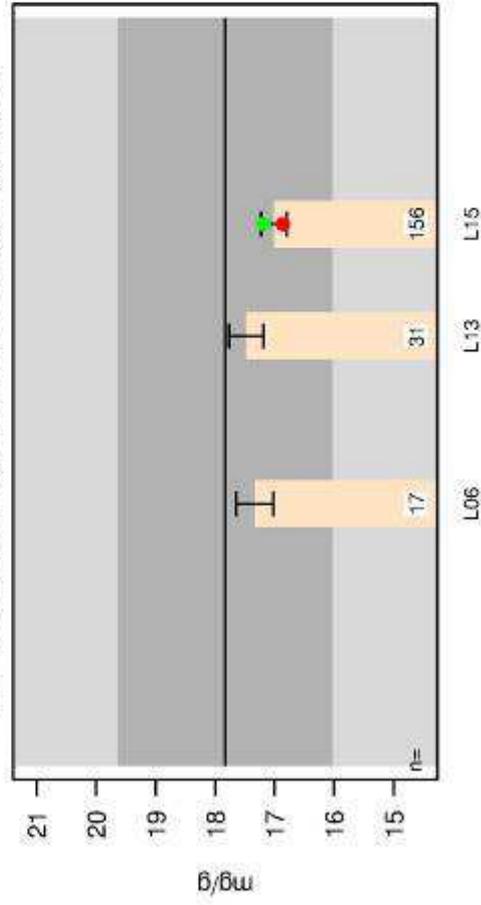
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



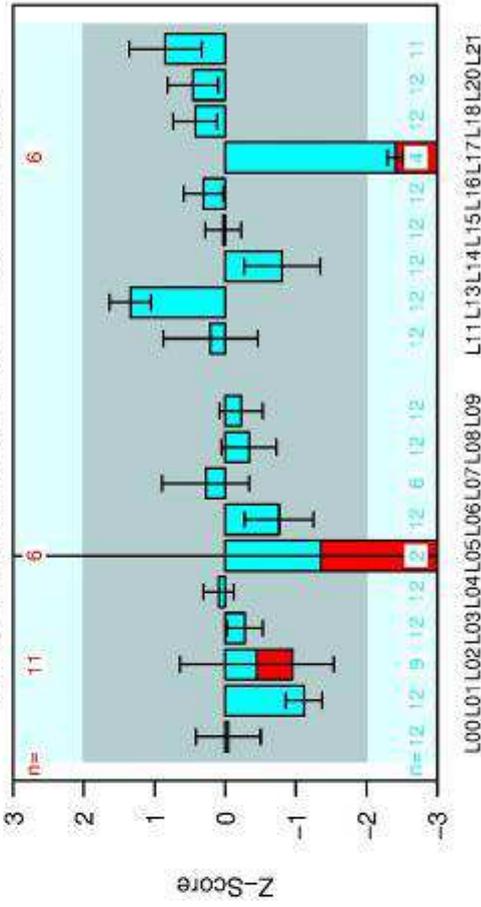
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Tabelle 4a: Bewertung der Ergebnisse der Elementar-Analytik (EA)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streubreite) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streubreite) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
EA (B) / C	mg/g	mittel	10	5	20	nein	nein
EA (B) / N	mg/g	niedrig	10	19	50	nein	nein
EA (H) / C	mg/g	hoch	3	x	x	x	x
EA (H) / N	mg/g	mittel	3	x	x	x	x

Tabelle 4b: Bewertung der Ergebnisse der Elementar-Analytik (EA) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore							
Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
EA (B) / C	L1, L11, L18	L20 (sh)		L4 (Z), L15 (Z), L8 (A), L14(A)			
EA (B) / N	L1, L11, L18	L3 (n), L14 (n), L20 (h), L21 (h)	L21, L14(>15)	L8 (Z), L14 (Z) , L15 (A)	L14 (n)	L14 (n)	
EA (H) / C	L0, L1, L3, L4, L8, L11, L14, L18, L20, L21				L1 (sn) A , L13 (h)		
EA (H) / N	L0, L1, L3, L4, L8, L11, L14, L18, L20, L21				L1 (n) , L13 (h)		

7.2.2 Bewertung der Ergebnisse der AKe-Untersuchungen an Böden (AKED)

Die Bestimmung der austauschbaren Kationen in Böden führt in der Regel zu gut vergleichbaren Ergebnissen für alle Parameter außer Na. Die Mittelwerte der Standardmessungen variieren um +/- 10 % oder weniger um den Mittelwert. Die relativen Standardabweichungen innerhalb der Labore liegen mit 10 bis 15 % etwas höher. Die Ringversuchsergebnisse deuten auf eine mittlere Abweichung der Labore vom jeweiligen Mittelwert von max. +/- 15 % hin.

Wie u.a. in der Vorstudie zur BZE II (Evers, J. et al. 2002) festgestellt wurde, können sich Bodenproben bezüglich mancher austauschbarer Kationen mit der Zeit verändern: austauschbares Mn, Fe und Protonen können zunehmen. Für Mn ist dies auch bei dem bei der BZE II mitgeführten Standard der Fall, was die Bewertung der Ergebnisse schwierig macht; für Fe gibt es eine nicht signifikante Tendenz.

Im Einzelnen zeigen sich folgende Ergebnisse für die einzelnen Kationen:

Bei Al variieren die Mittelwerte der Standardmessungen unter +/- 10 %. Kein Labor fällt durch starke Abweichungen auf. Bei den Ringversuchen hat Labor 1 einen Trend zu ca. 15 % niedrigeren und Labor 17 zu 15 % höheren Werten; allerdings spielt dies für die BZE II keine Rolle, da beide Labore für diesen Parameter für kein Land zuständig waren.

Auch für Ca variieren die Mittelwerte der Standardmessungen um +/- 10 %, kein Labor hat auffällig andere Ergebnisse. Dies gilt auch für die Ringversuche, wo kein Labor im Mittel mehr als +/- 10 % abweicht.

Bei Fe ist die Konzentration des gemessenen Standards sehr niedrig, was auch innerhalb der Labore zu großen Streuungen führt. Dennoch liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei nur +/- 10 %. Es gibt weder bei den Standardmessungen noch bei den Ringversuchen besonders auffällige Labore.

Für die aus den pH-Werten berechneten austauschbaren Protonen liegt die Variation der Einzelwerte zwar bei ca. +/- 40 %, die der Mittelwerte der Standardmessungen jedoch im Rahmen von nur +/- 10 %. Bei den Ringversuchen überschreitet kein Labor die Bewertungskriterien; nur Labor 16 hat einen leichten Trend zu Minderbefunden.

Die Ergebnisse für K sind sehr gut. Die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen liegt deutlich unter +/- 10 %. Keine Labor fällt durch Abweichungen auf. Bei den Ringversuchen hat lediglich Labor 1 einen Trend zu niedrigeren Werten, allerdings nur in der Größenordnung von - 10 %.; für die BZE II wurden von diesem Labor aber keine Daten geliefert.

Das gleiche gilt für Mg; die Variationen liegen im +/- 10 %-Bereich. Auch bei den Ringversuchen liegt die mittlere Abweichung der Labore vom jeweiligen Mittelwert unter +/- 10 %. Ungewöhnlich ist ein leichter Anstieg der Mg-Konzentration mit der Zeit für den mitgeführten Standard; bei 4 Laboren ist der Anstieg sogar signifikant.

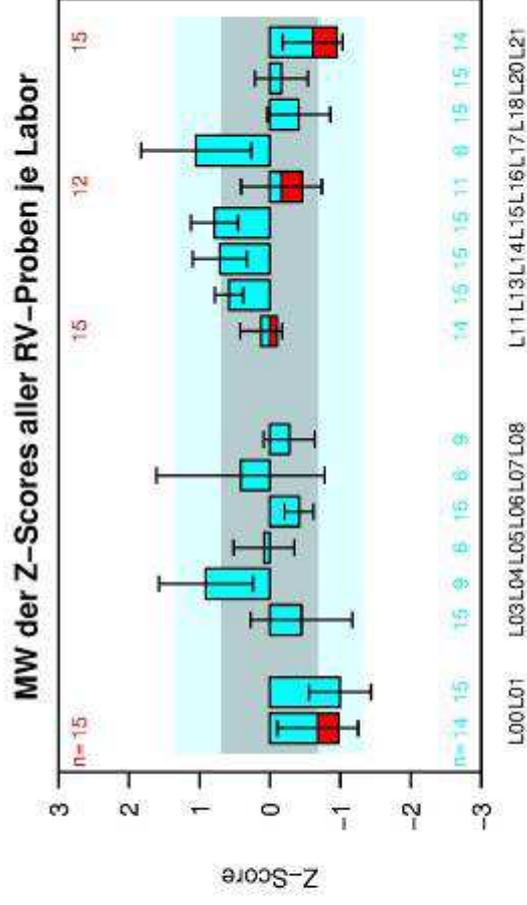
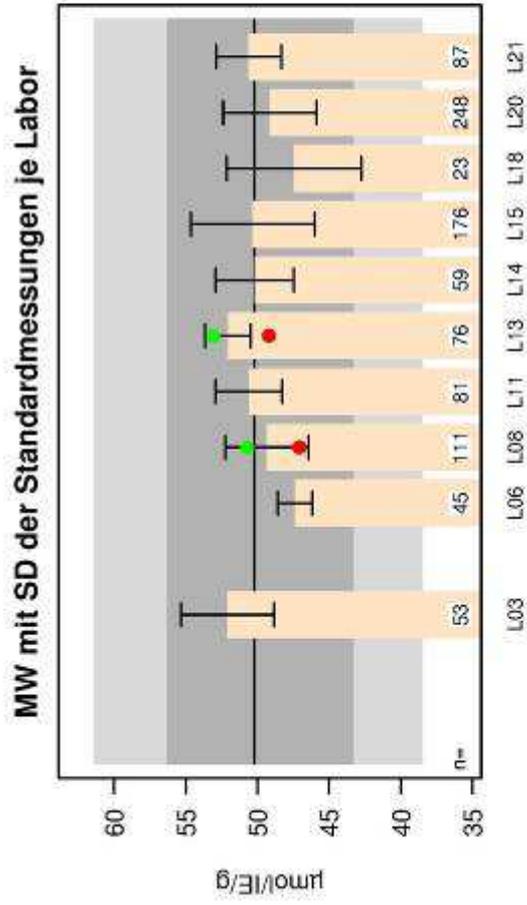
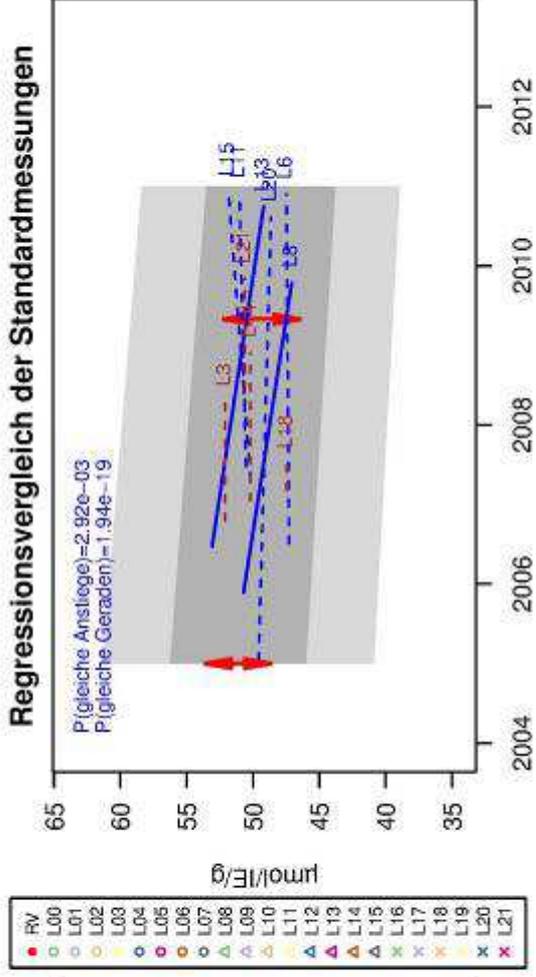
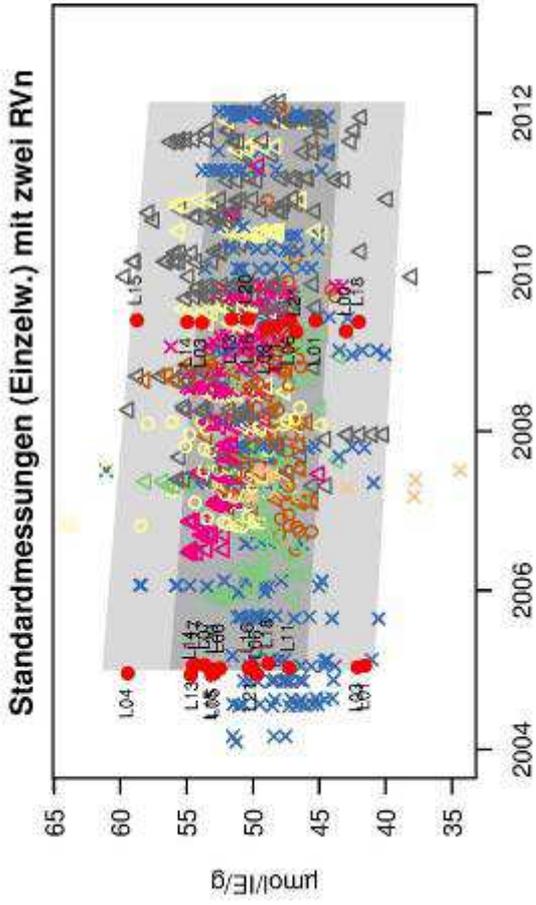
Bei Mn ist die Bewertung schwierig, da hier ein kontinuierlicher Konzentrationsanstieg beim mitgeführten Standard festzustellen ist. Bei allen Laboren außer Labor 15 ist dieser Trend hochsignifikant und in der Größenordnung ähnlich. Da der Mittelwert der Standardmessungen somit von Zeitpunkt der Messungen abhängt, kann hier keine Bewertung erfolgen. Bei den Ringversuchen ist nur Labor 1 auffällig mit einem Trend zu ca. 15 % niedrigeren Werten. Labor 1 war für diesen Parameter nicht an der BZE II beteiligt.

Wie schon erwähnt streuen die Na-Messungen zwischen den und innerhalb der Labore erheblich. Hier spielen die stets geringen Na-Gehalte und manchmal auch

Blindwertprobleme eine Rolle. Die starken erhöhten Mittelwerte der Standardmessungen bei Labor 3 und 15 werden für Labor 3 bei den Ringversuchsergebnissen nicht bestätigt; bei Labor 15 geht der Trend in die gleiche Richtung, ohne jedoch die gesetzten Kriterien zu überschreiten. Labor 0 findet bei den Ringversuchen deutliche niedrigere Werte als die anderen Labore; leider liegen für dieses Labor keine Standardmessergebnisse vor.

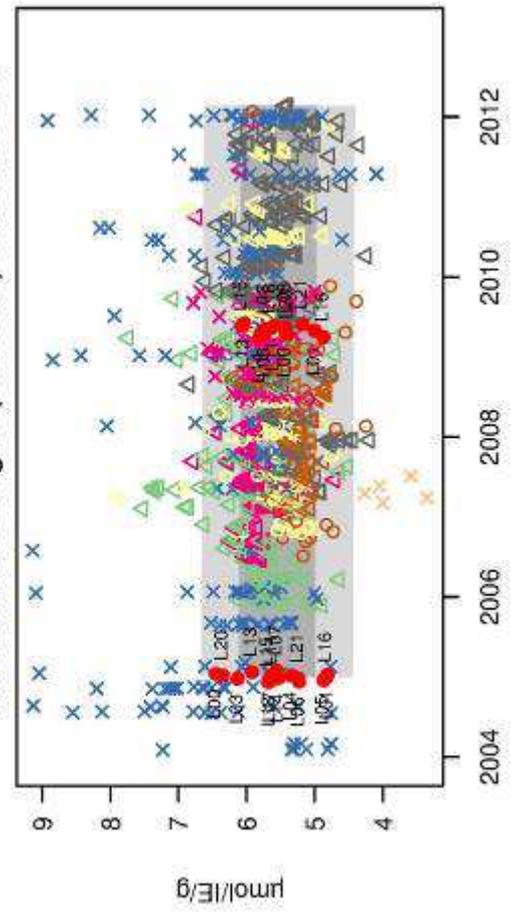
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die AKE-Daten der BZE II mit Ausnahme von Na gut verglichen werden können. Nur von Labor 0 liegen keine Standardmessergebnisse vor.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : AI

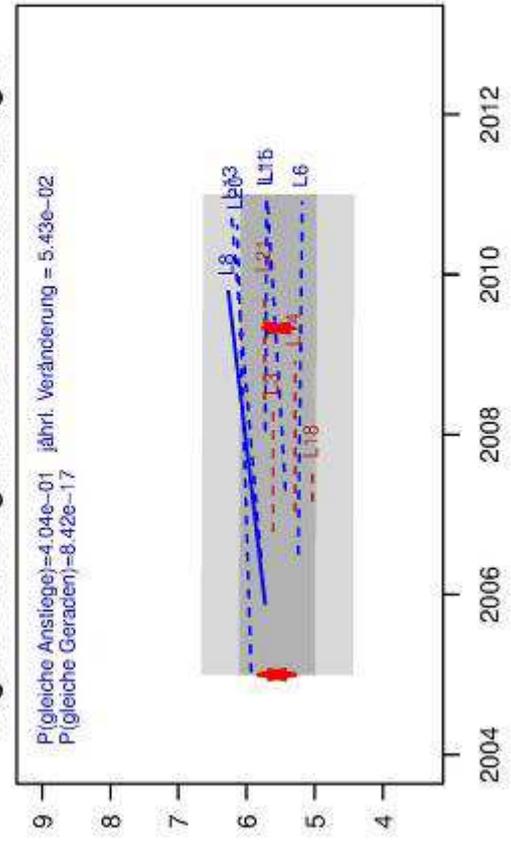


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : Ca

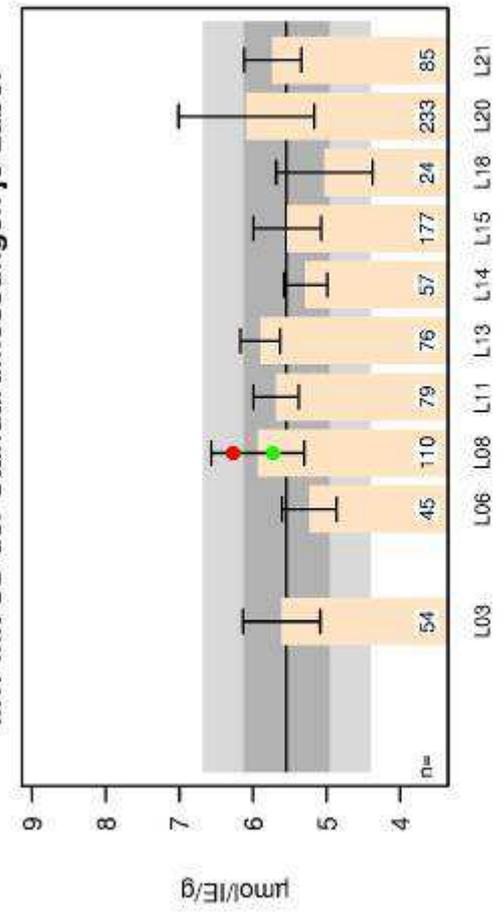
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



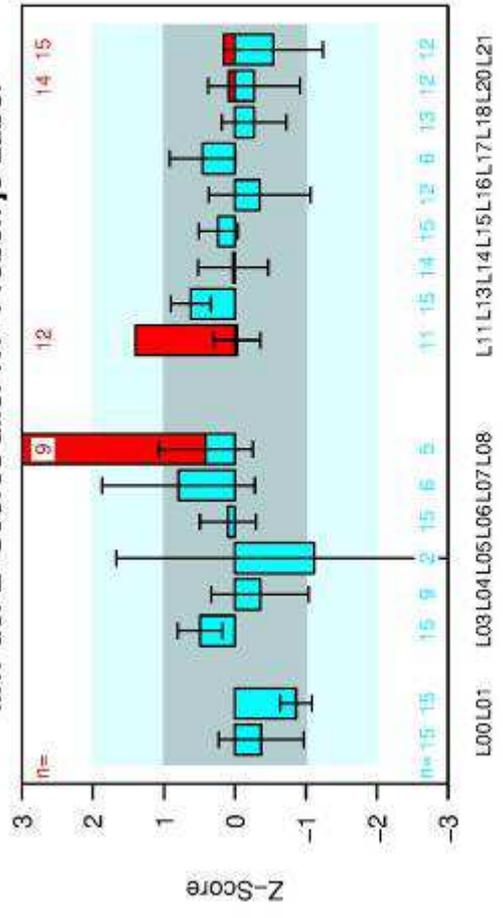
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



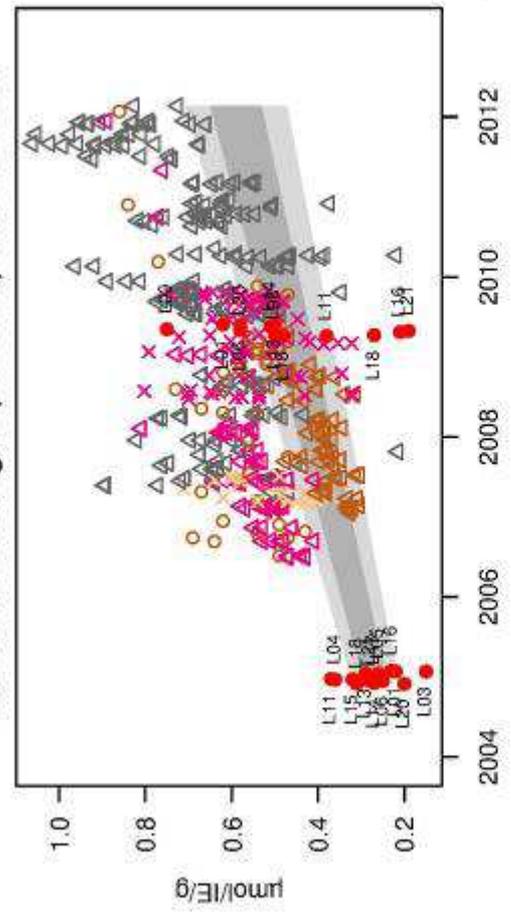
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



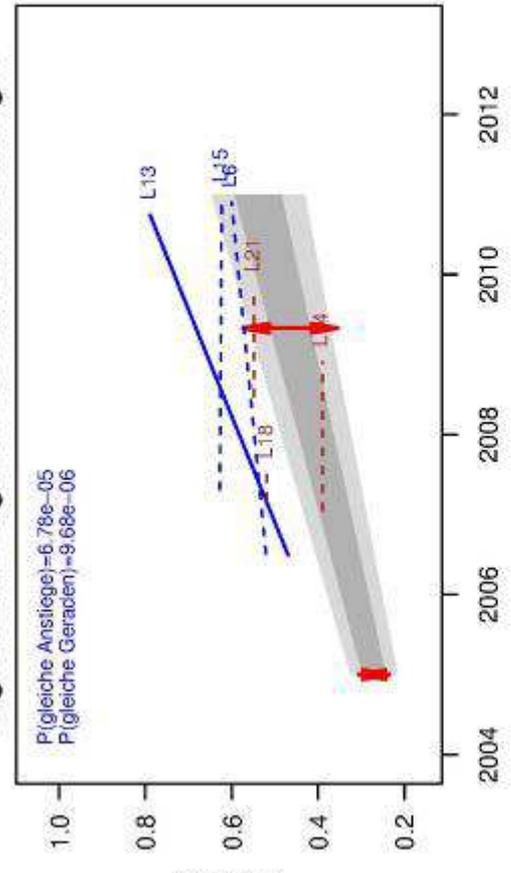
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : Fe

Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn

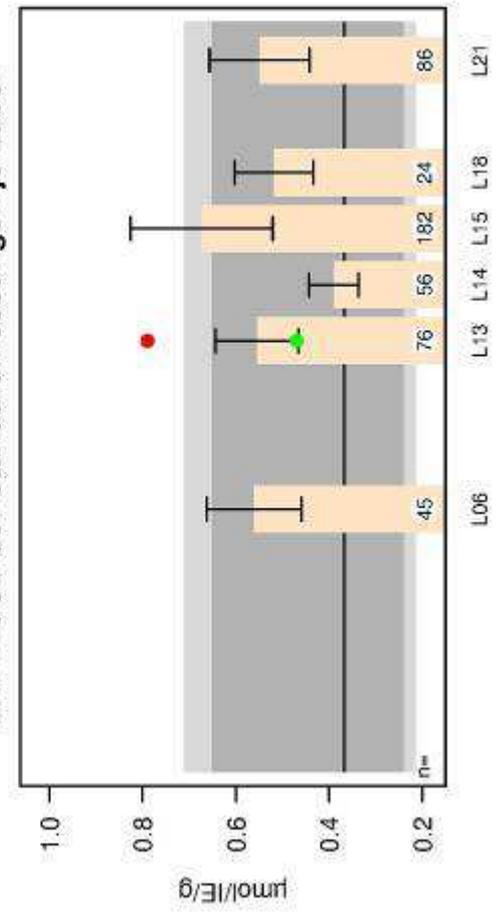


Regressionsvergleich der Standardmessungen

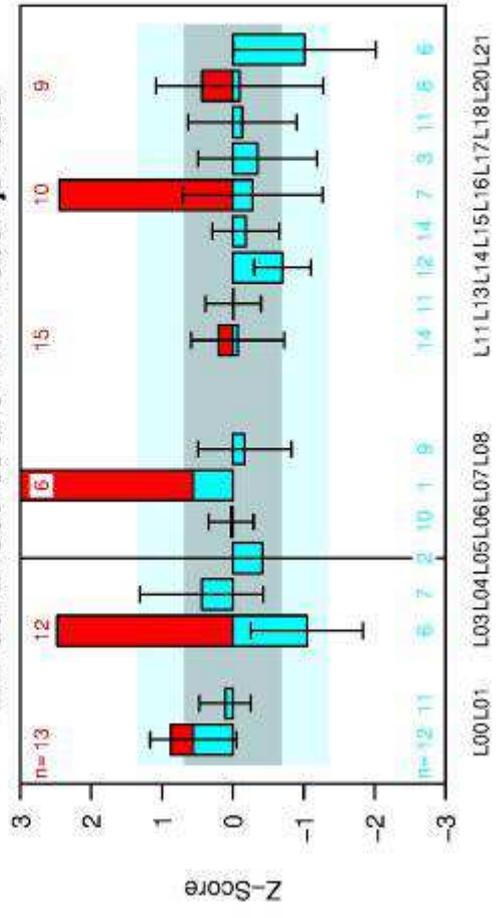


- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



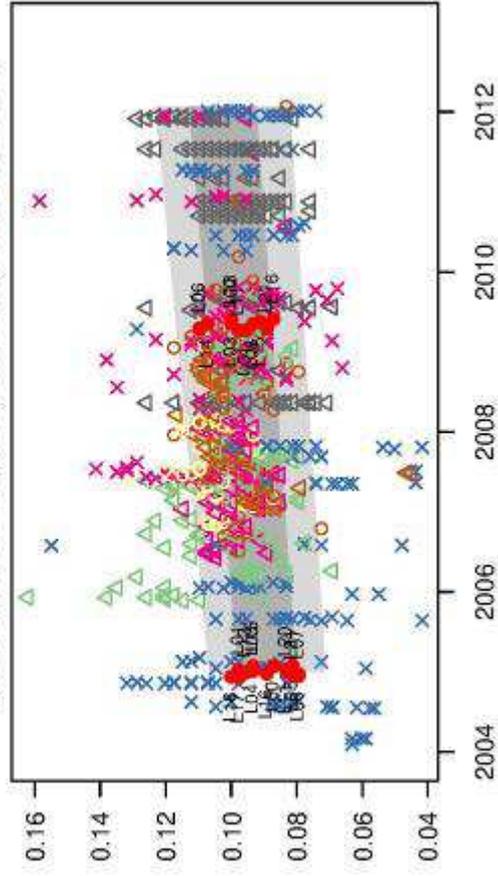
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



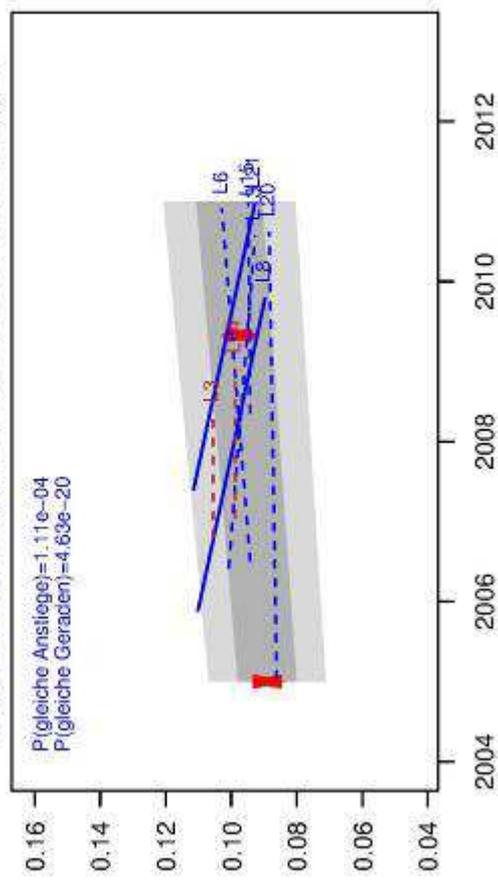
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% ■ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B), Parameter: $H+(x \cdot 10^3)$

Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn

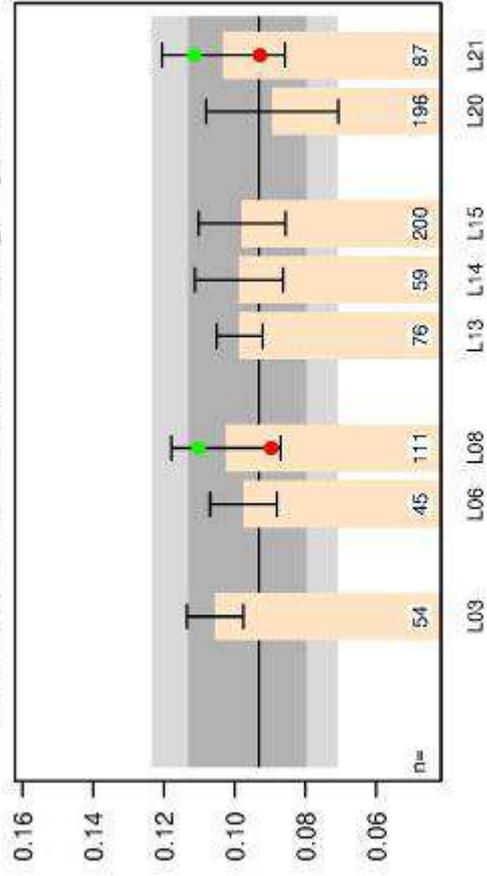


Regressionsvergleich der Standardmessungen



- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

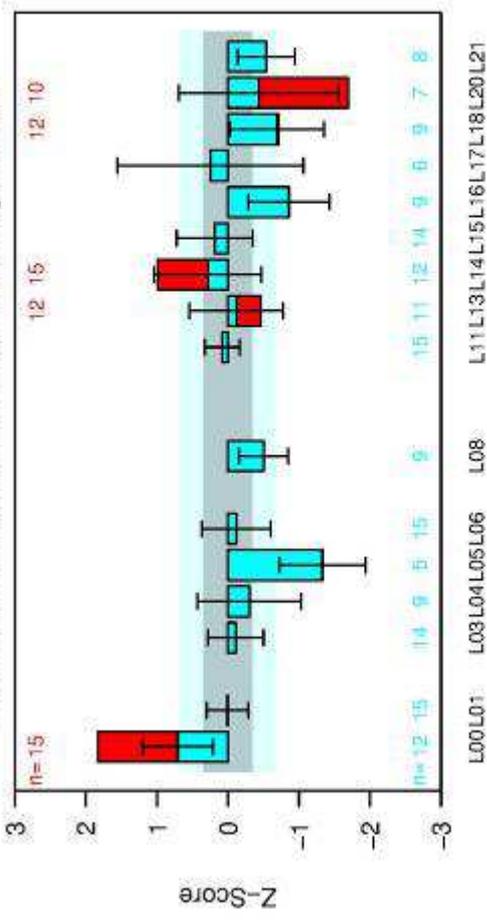
MW mit SD der Standardmessungen je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

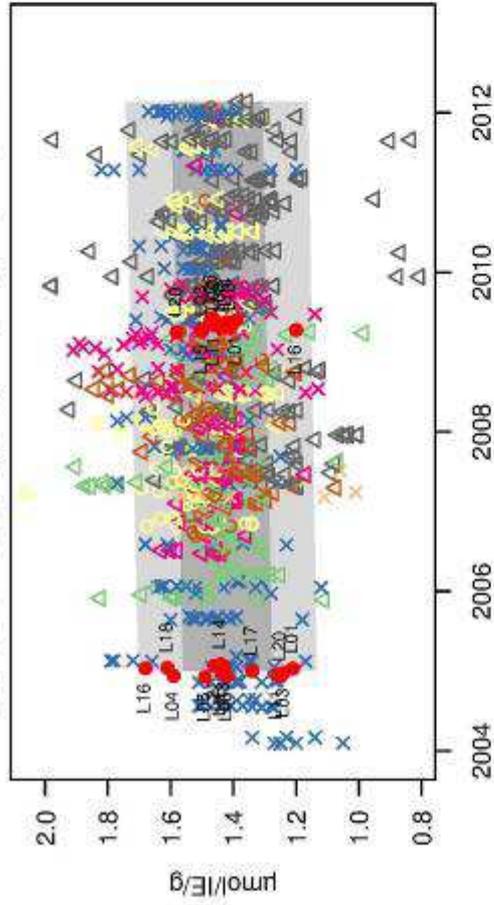
- 10%
- 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

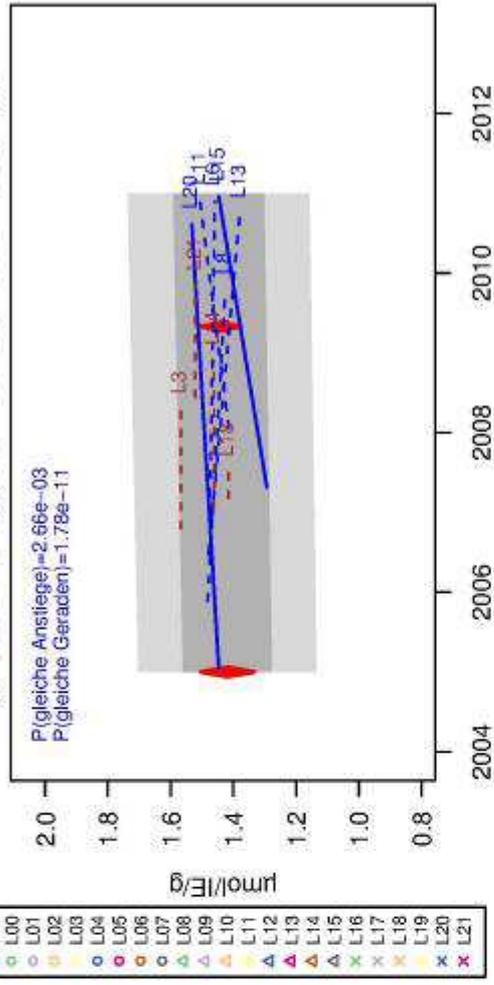


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : K

Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn

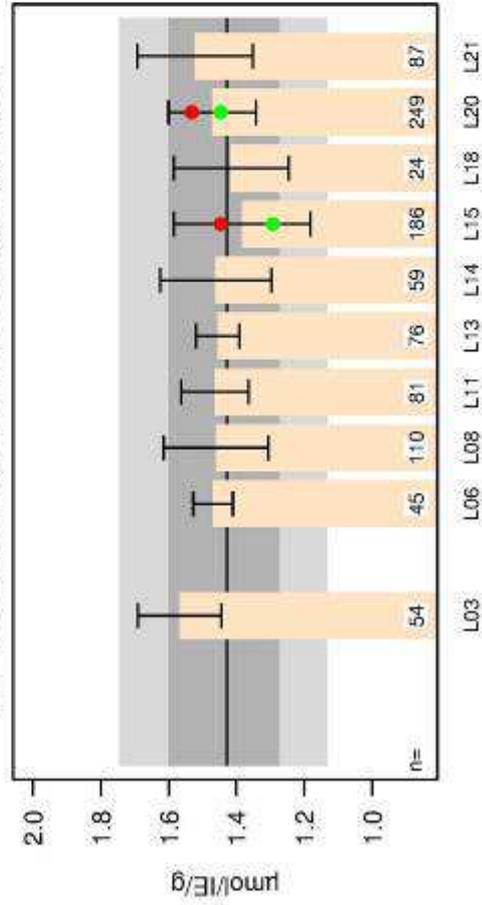


Regressionsvergleich der Standardmessungen



- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

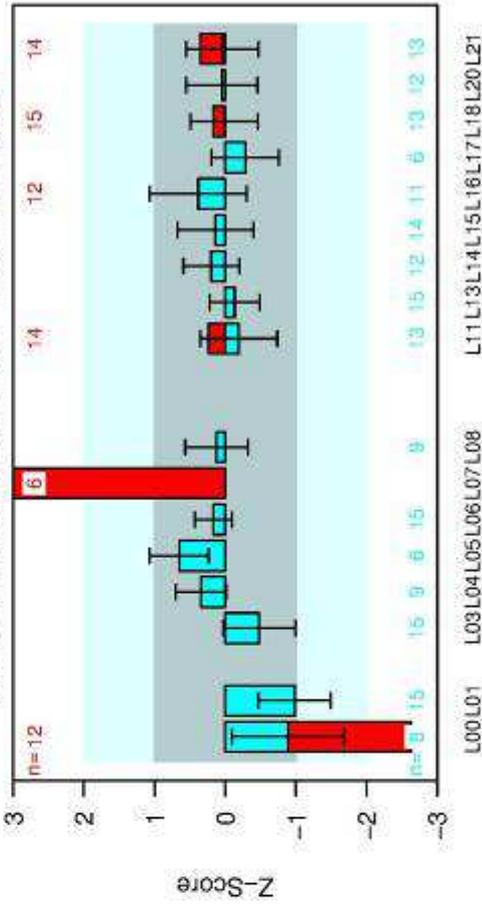
MW mit SD der Standardmessungen je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

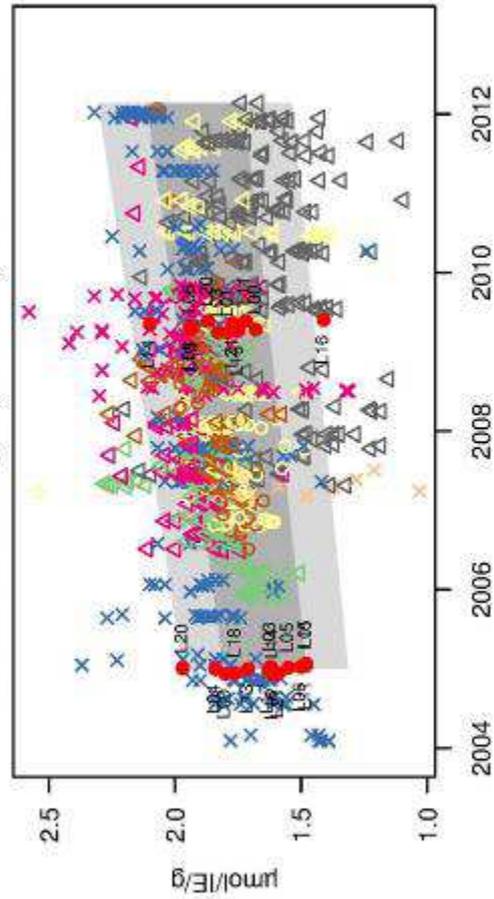
- 10%
- 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

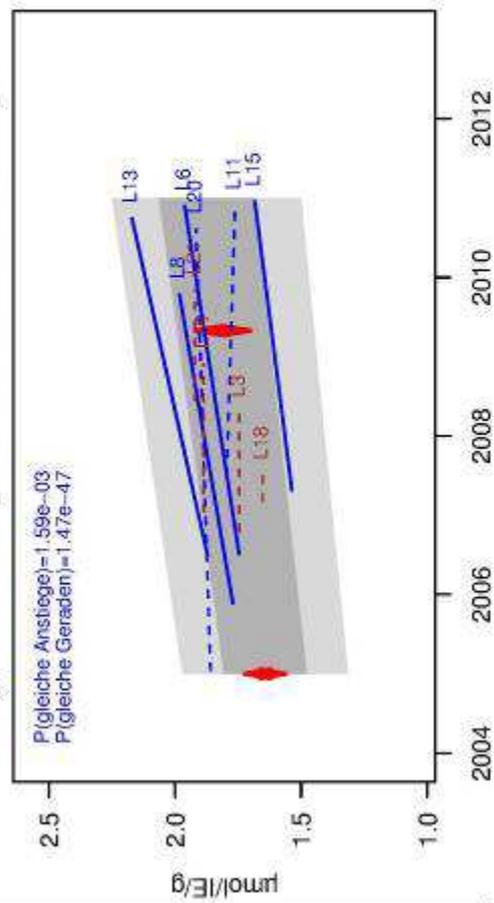


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : Mg

Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn

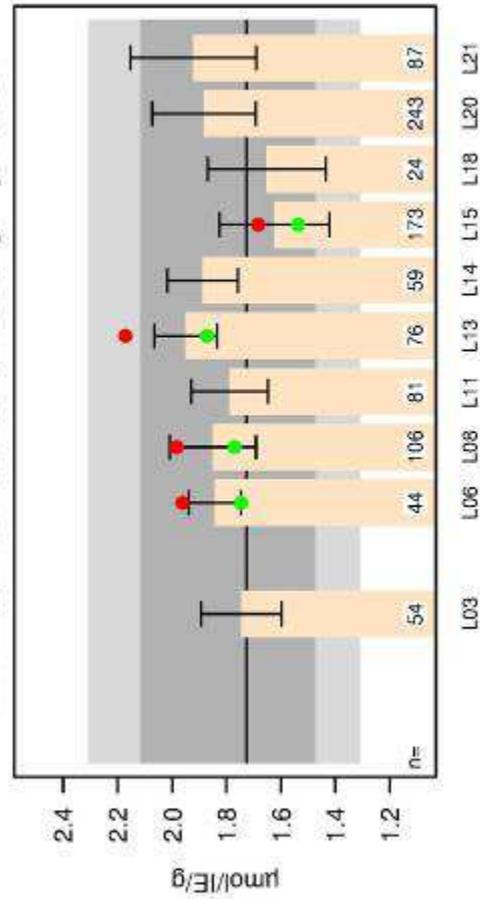


Regressionsvergleich der Standardmessungen



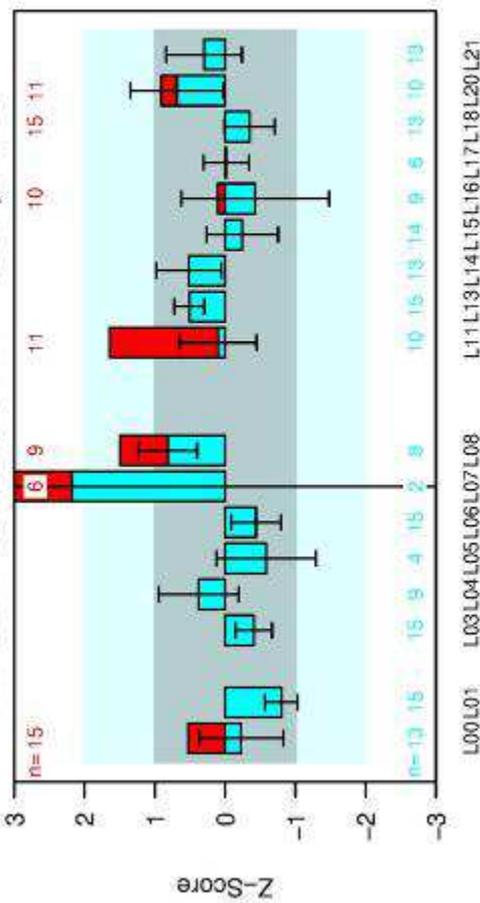
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



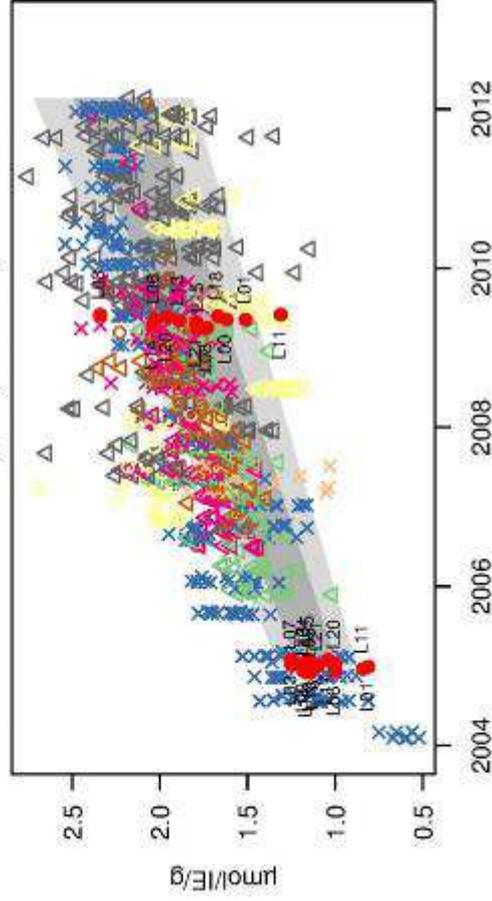
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% ■ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

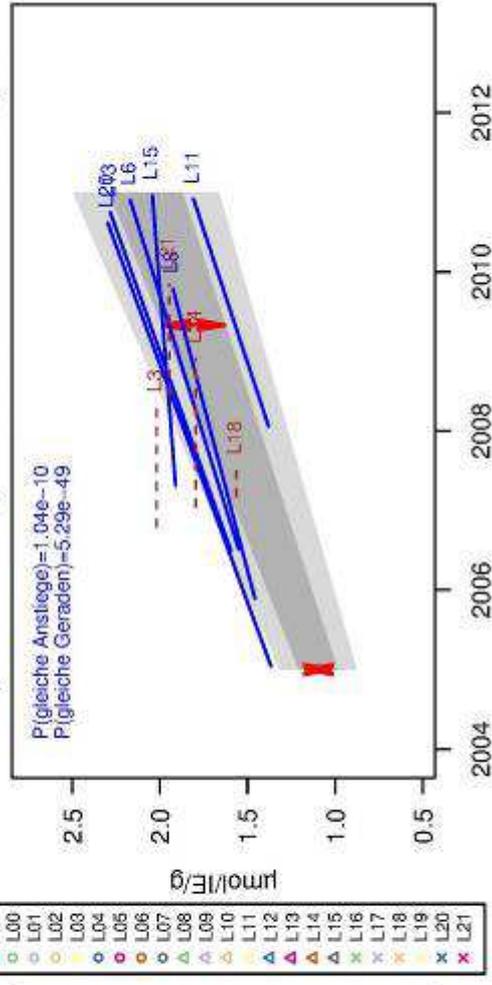


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : Mn

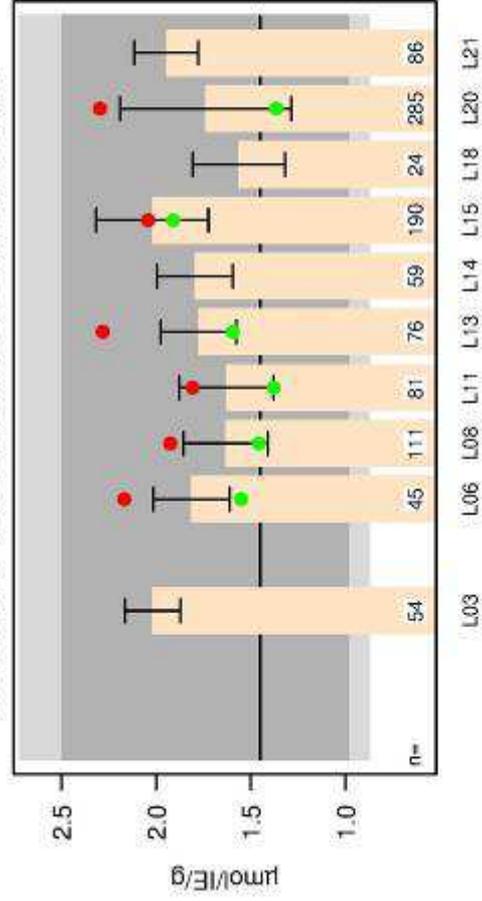
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



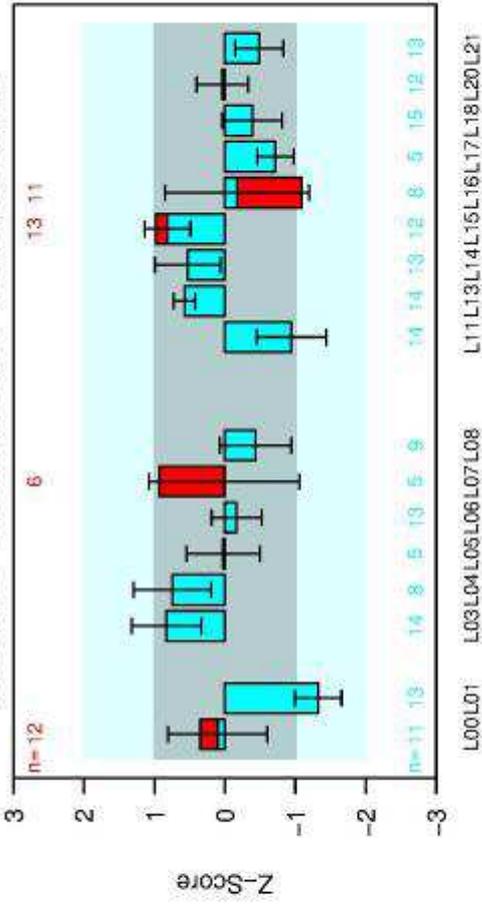
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



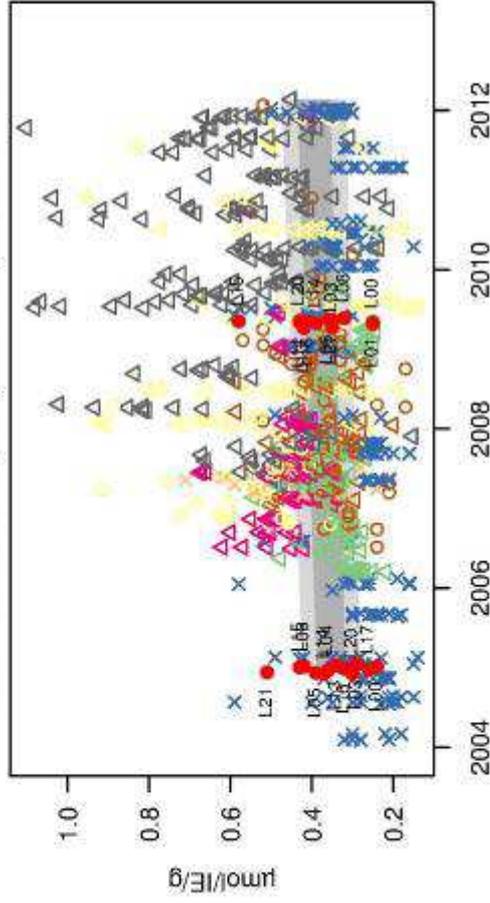
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



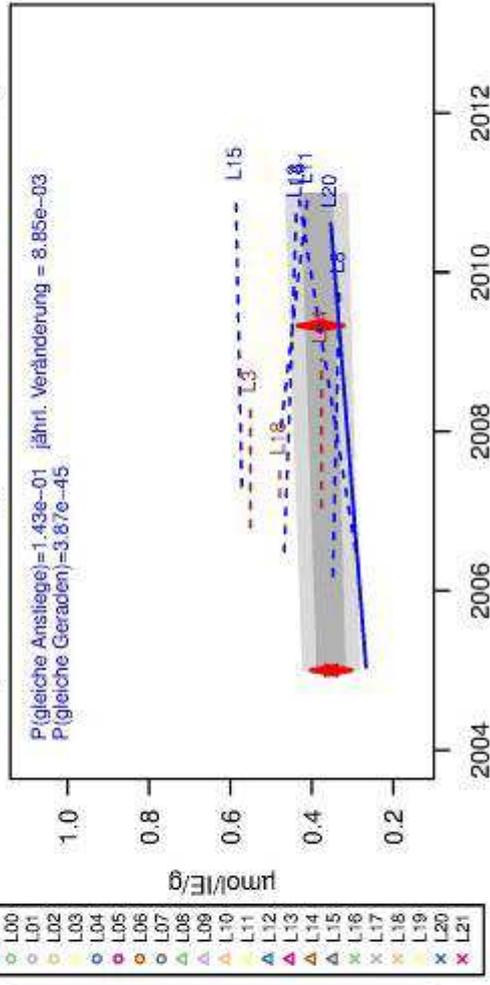
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : Na

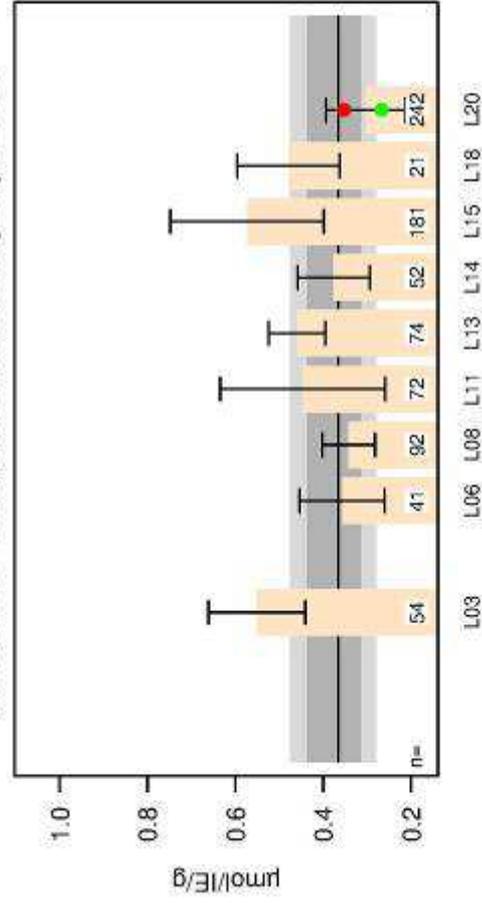
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

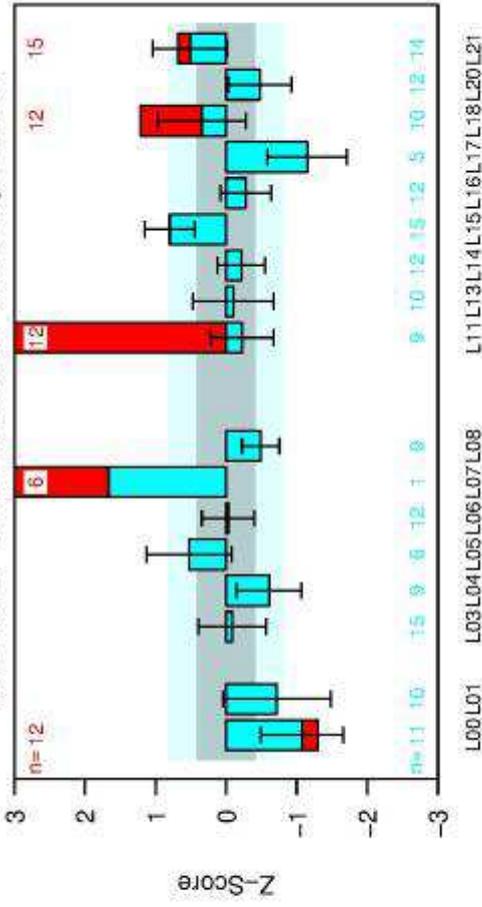


Tabelle 5a: Bewertung der Ergebnisse der AKe-Untersuchungen an Böden (AKED)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streubreite) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streubreite) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
AKED (B) / Al	µmol/IE/g	mittel	10	8	20	nein	leichte Abnahme
AKED (B) / Ca	µmol/IE/g	niedrig	10	10	40	nein	nein
AKED (B) / Fe	µmol/IE/g	sehr niedrig	6	10	80	nein	Zunahme
AKED (B) / H+(x 10 ³)		mittel	8	8	40	nein	leichte Zunahme
AKED (B) / K	µmol/IE/g	niedrig	10	8	35	nein	nein
AKED (B) / Mg	µmol/IE/g	niedrig	10	8	40	nein	leichte Zunahme
AKED (B) / Mn	µmol/IE/g	niedrig	10	10	40	nein	starke Zunahme
AKED (B) / Na	µmol/IE/g	sehr niedrig	9	40	120	nein	nein

Tabelle 5b: Bewertung der Ergebnisse der AKe-Untersuchungen an Böden (AKED) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
AKED (B) / Al	L0, L1, L4			L8 (A), L13 (A)	L1 (n)		
AKED (B) / Ca	L0, L1, L4		L8, L18, L20 (>15)	L8 (Z)			
AKED (B) / Fe	L0, L1, L3, L4, L8, L11, L20	L15 (h)	L14, L6(>15), L13(>15), L18(>15), L21(>15), L15(>20)	L13 (Z)			
AKED (B) / H+(x 10 ³)	L0, L1, L4, L11, L18		L8, L14, L15, L21(>15), L20(>20)	L8 (A), L21(A)			
AKED (B) / K	L0, L1, L4		L8; L14, L15, L18, L21	L15 (Z), L20(Z)	L1(n)		
AKED (B) / Mg	L0, L1, L4		L15, L18, 20, L21	L6 (Z), L8 (Z), L13 (Z), L15 (Z)			
AKED (B) / Mn	L0, L1, L4		L6, L8, L13, L14, L15, L11(>15), L18(>15), L20(>20)	L6 (Z), L8 (Z), L11 (Z), L13 (Z), L15 (Z), L20 (Z)	L1 (n)		es gibt zwar keinen einheitlichen Trend für alle Labore, aber bei allen Laboren gibt es einen Anstieg!
AKED (B) / Na	L0, L1, L4, L21	L20 (n), L3 (sh), L11 (h), L13 (h), L15 (sh), L18 (h)	L13, L8(>15), L3(>20), L6(>20), L11(>20), L14(>20), L15(>20), L18(>20), L20(>20)	L20 (Z)	L0 A! (n)		bei L15 gibt es einen Trend zu höheren Werten beim Standard und den Ringversuchen, jedoch ist der Z-Score-Mittelwert nicht über 1

7.2.3 Bewertung der Ergebnisse der AKe-Untersuchungen an Humus (AKED)

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus der Bestimmung der austauschbaren Kationen in Humus ist nicht so gut wie bei der AKe in Böden. Die Mittelwerte der Standardmessungen variieren +/- 18 % oder weniger, die Streuungen innerhalb der Labore liegen mit relativen Standardabweichungen von 10 bis 15 % ähnlich wie bei der AKe Boden. Allerdings fallen neben Na auch die Protonen stärker heraus; die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen liegt hier bei +/- 25 %. Protonen können jedoch wegen der Pufferwirkung der organischen Substanz sowieso nicht vernünftig ausgewertet werden.

Die Bewertung der einzelnen Kationen ergibt folgendes Bild:

Bei Al liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 18 %. Labor 3 hat fast 50 % niedrigere Werte. Allerdings bestätigt sich dieser Trend nicht bei den Ringversuchen.

Für Ca gilt das gleiche wie für Al inkl. des Trends von Labor 3, der sich auch hier bei den Ringversuchen nicht bestätigt. Bei den Ringversuchen fällt zusätzlich Labor 1 mit einem Trend zu ca. 10 % zu niedrigen Werten auf. BZE II-Daten wurden von diesem Labor für diesen Parameter jedoch nicht geliefert.

Bei Fe sind die Daten im Rahmen von +/- 12 % Variation gut vergleichbar; dies gilt auch für die Ringversuchsergebnisse.

Bei den Protonen liegt die Streuung deutlich höher und es gibt diverse Labore, die bei den Standardmessungen (L3, L13, L15) oder den Ringversuchen (L3, L8, L18) starke Trends zu Mehr- oder Minderbefunden haben. Allerdings spielt das für die BZE II-Auswertung keine Rolle, da dieser Parameter wegen der Pufferwirkung der Humusverbindungen vom GAFA als nicht auswertbar verworfen worden ist.

Bei K liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 15 %. Labor 3 weicht fast 30 % nach unten, Labor 14 gut 10 % nach unten und Labor 21 fast 15 % nach oben ab. Dies bestätigt sich nur für Labor 14 in gleicher Größenordnung bei den Ringversuchen. Zusätzlich weichen bei den Ringversuchen die Labore 0 und 1 im Mittel gut 10 % nach unten ab. Von Labor 0, das BZE II-Daten geliefert hat, liegen leider keine Standardmessergebnisse vor.

Für Mg liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 8 %. Wie bei Al und Ca hat Labor 3 einen starken Trend zu Minderbefunden (- 30 %), der sich jedoch auch hier bei den Ringversuchen nicht bestätigt. Die Labore 4 und 16 haben bei den Ringversuchen jeweils im Mittel ca. 10 % zu hohe bzw. zu niedrige Ergebnisse. Beide Labore haben jedoch für diesen Parameter keine BZE II-Daten geliefert.

Für Mn liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 15 %. Wieder hat Labor 3 einen um fast 30 % niedrigeren Mittelwert; auch hier bestätigt sich dieser Trend bei den Ringversuchen nicht. Auch die Minderbefunde von Labor 18 und die Mehrbefunde von Labor 21 von gut 10 % werden bei den Ringversuchsergebnissen nicht bestätigt. Die Labore 5 und 8 haben bei den Ringversuchen jeweils im Mittel ca. 10 % zu hohe Ergebnisse. Leider liegen für Labor 8 keine Standardmessungen vor, obwohl BZE II-Daten geliefert wurden.

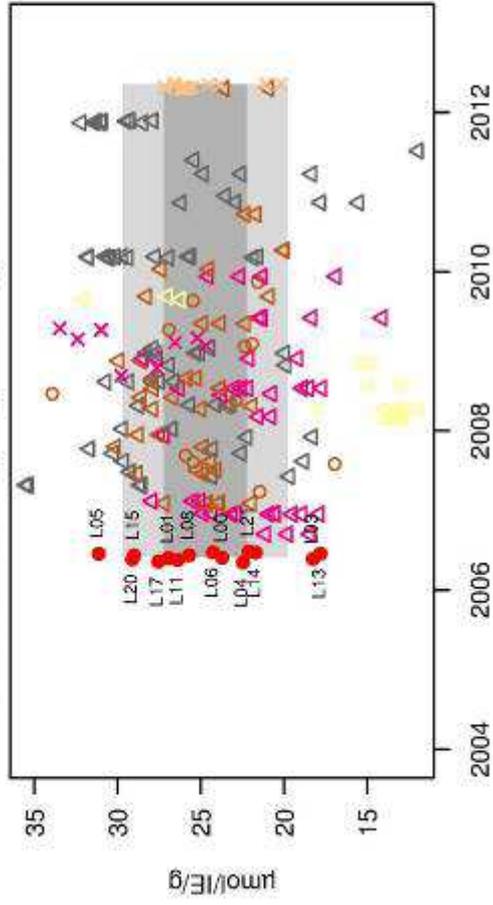
Wie schon erwähnt streuen die Na-Messungen zwischen den und innerhalb der Labore erheblich. Hier spielen die stets geringen Na-Gehalte und manchmal auch Blindwertprobleme eine Rolle. Die starken erhöhten Mittelwerte bei Labor 15 und 21 und die deutlich zu niedrigen Mittelwerte bei Labor 3 bei den Standard-

messungen werden bei den Ringversuchsergebnissen nicht bestätigt bzw. werden bei Labor 3 sogar ins Gegenteil verkehrt. Die Labore 1 und 16 finden bei den Ringversuchen deutliche niedrigere Werte als die anderen Labore; beide haben jedoch keine BZE II-Daten geliefert. Nur bei Labor 18 sind sowohl die Werte der Standardmessungen als auch die Ringversuchswerte 15 – 25 % höher als bei den übrigen Laboren.

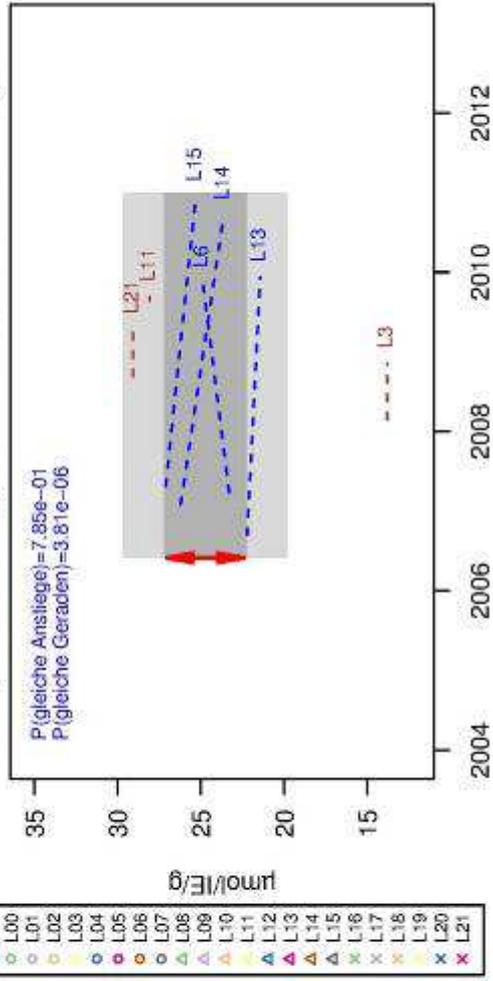
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die AK-Humus-Daten der BZE II im Rahmen einer Variation von etwa +/- 15 % mit Ausnahme von Na verglichen werden können. Dies gilt vorbehaltlich der Tatsache, dass die Labore 0, 8 und 20 keine Standard-Daten geliefert haben und somit bezüglich der BZE II nicht zu bewerten sind.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (H) , Parameter : AI

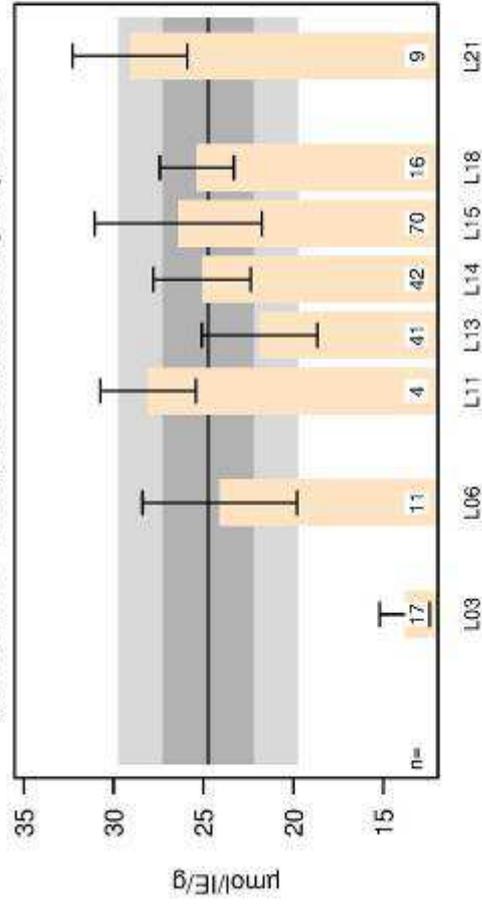
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



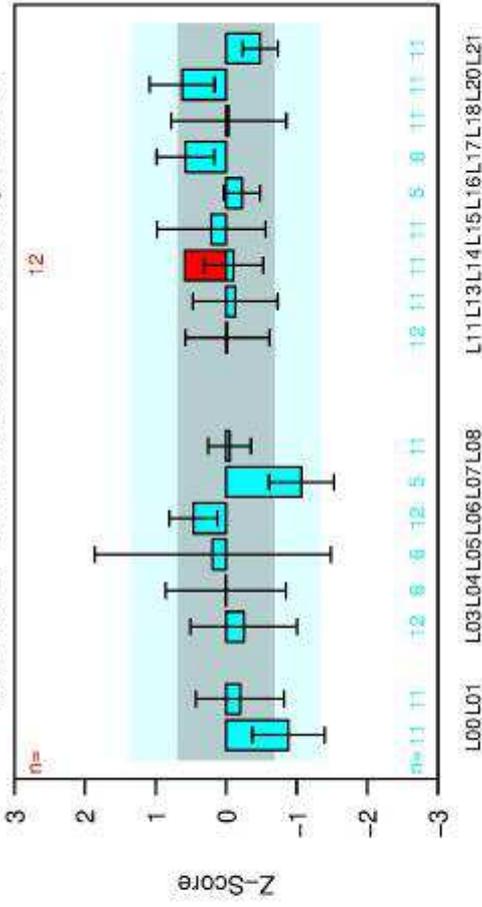
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



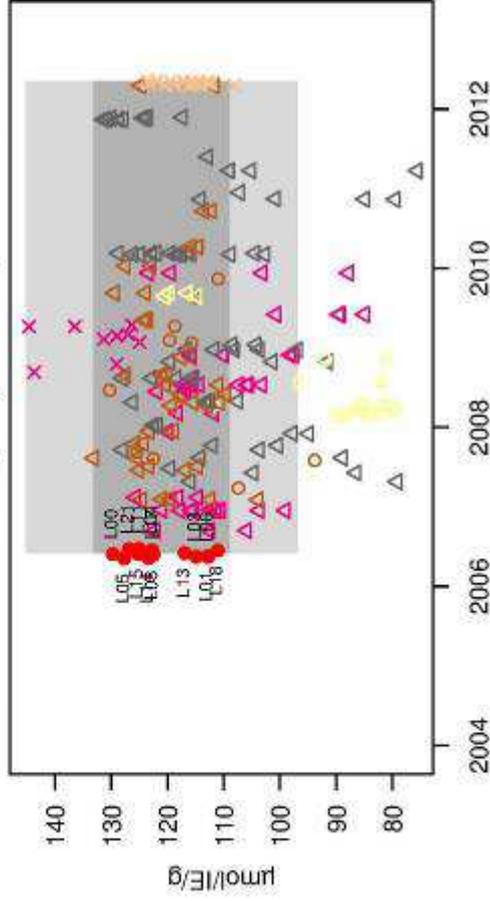
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



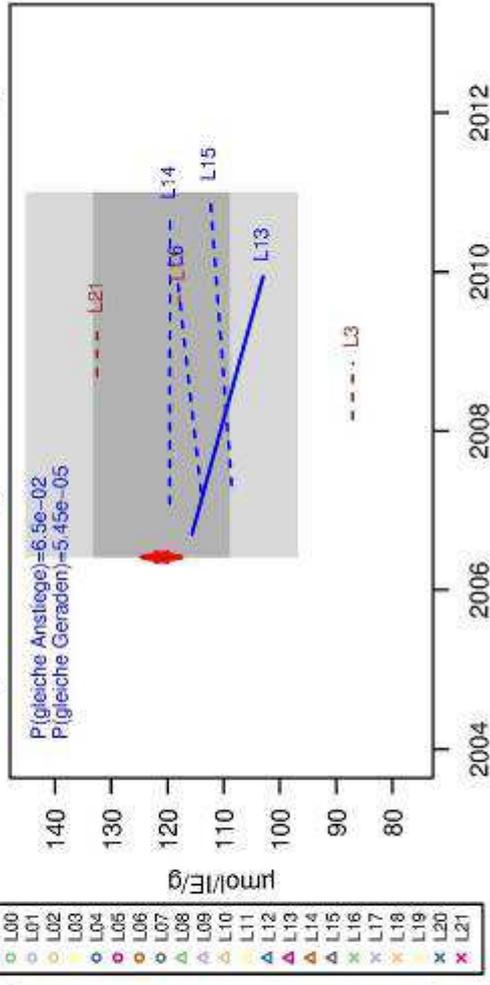
Abweichungsbereiche vom RV -Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (H) , Parameter : Ca

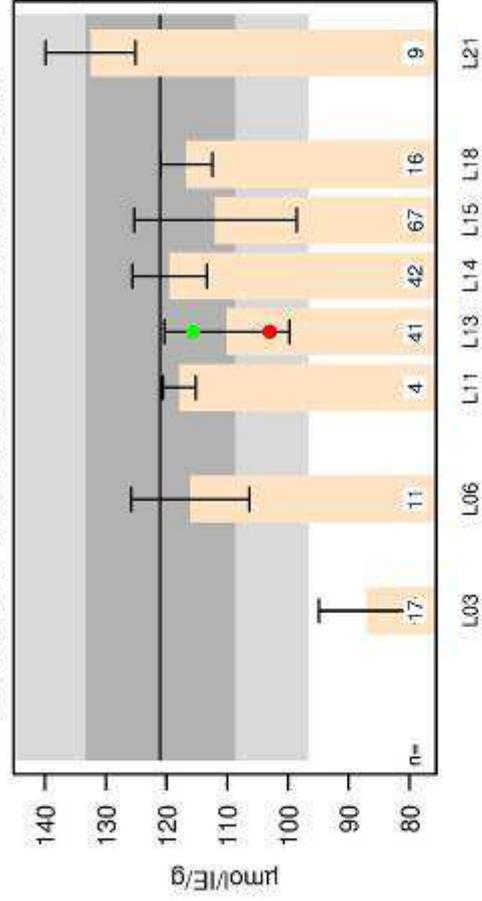
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



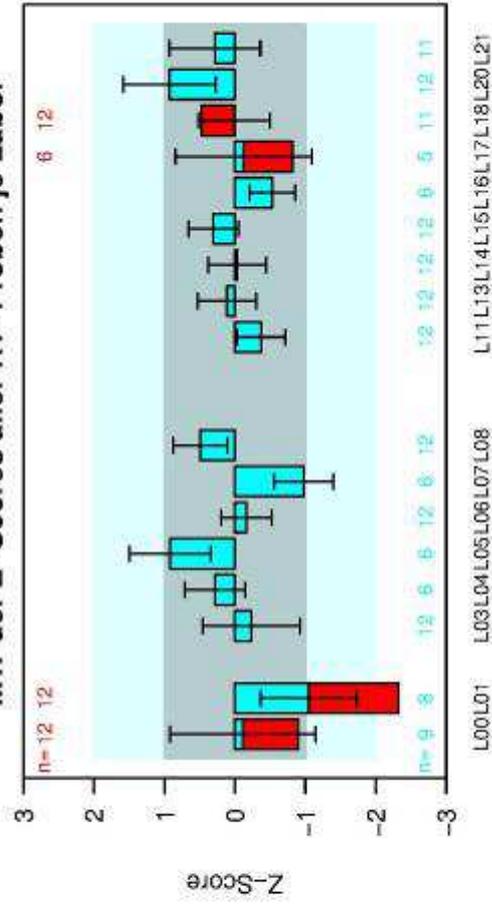
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



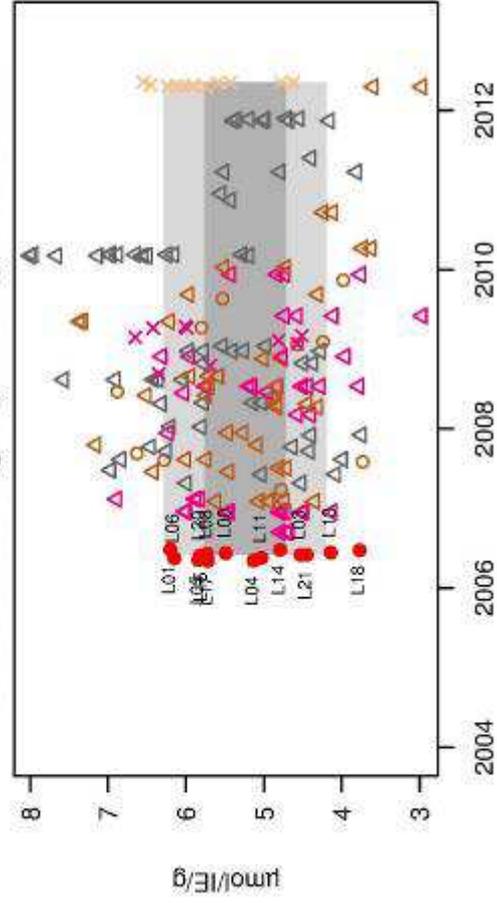
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



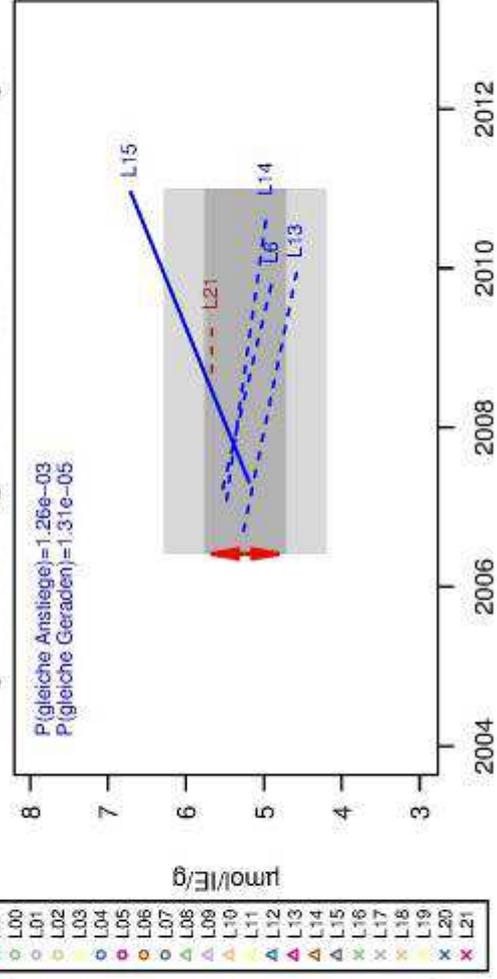
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (H) , Parameter : Fe

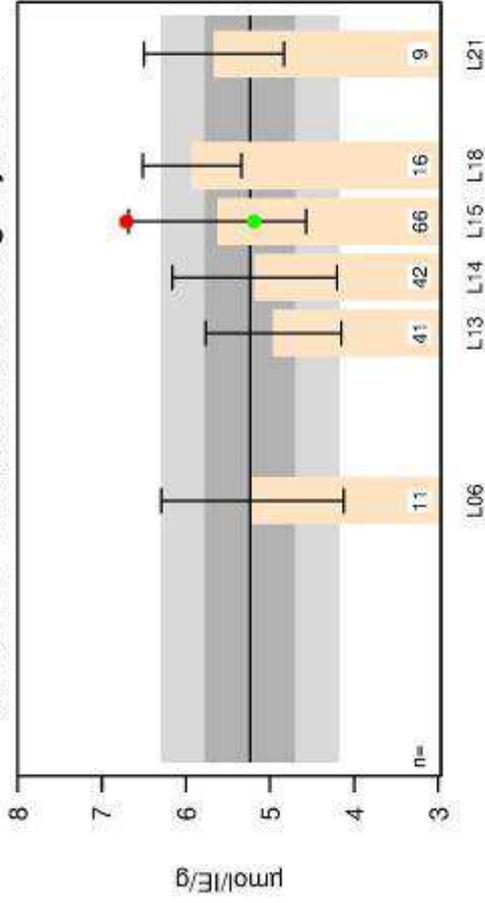
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



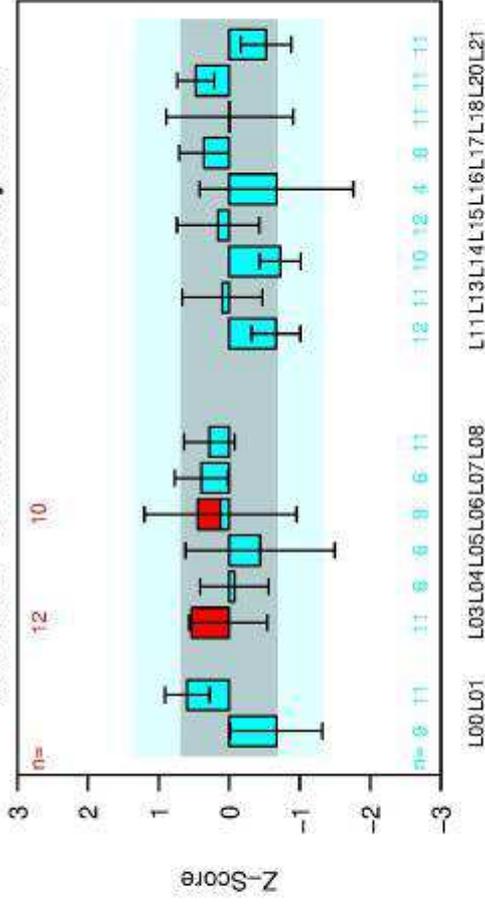
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

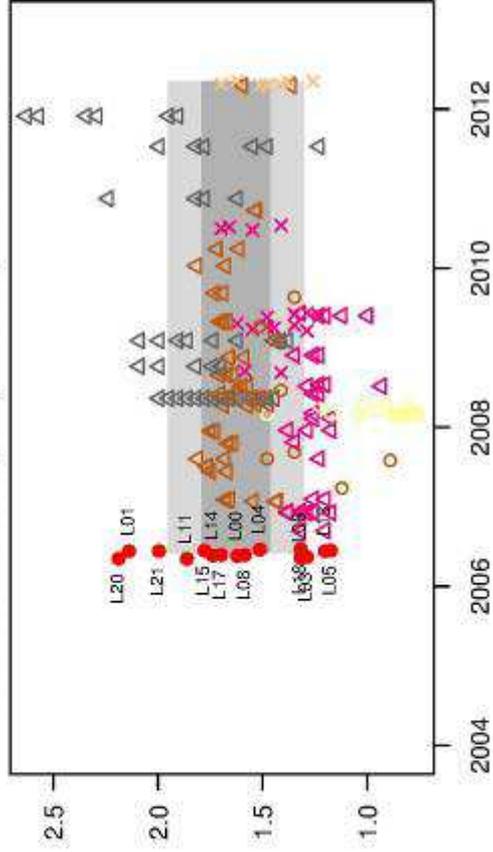


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

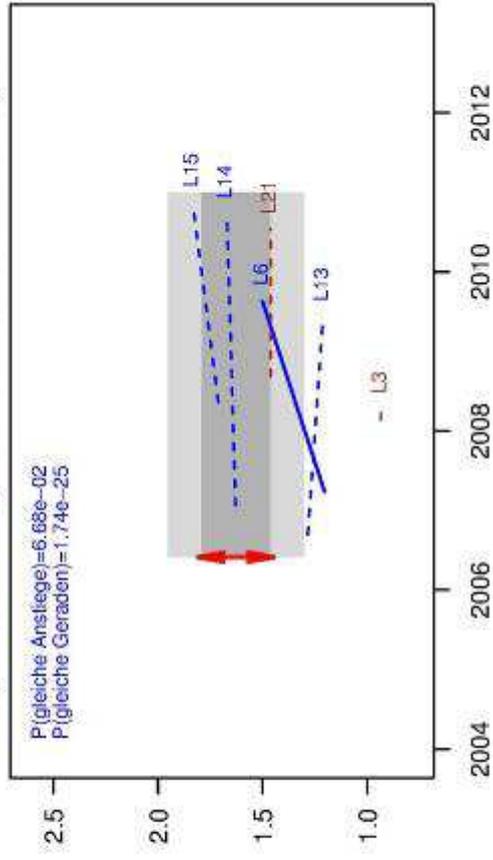
10% 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (H), Parameter: $H+(x 10^3)$

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

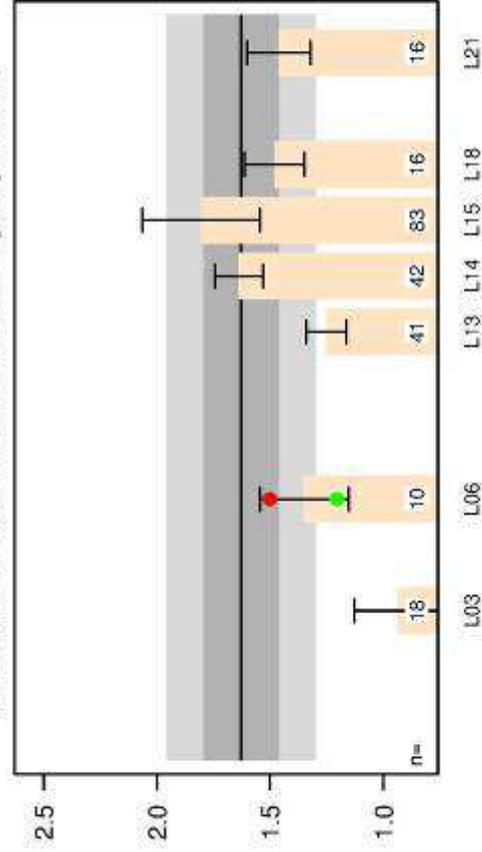


Regressionsvergleich der Standardmessungen



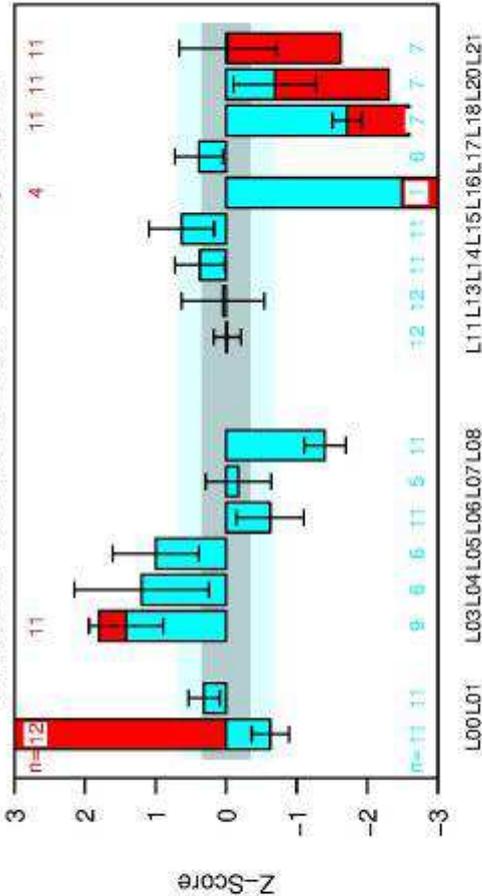
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



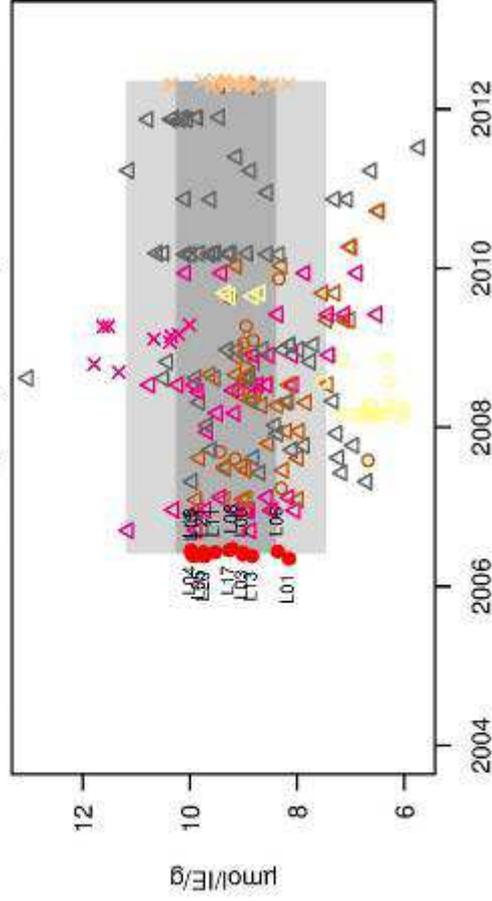
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

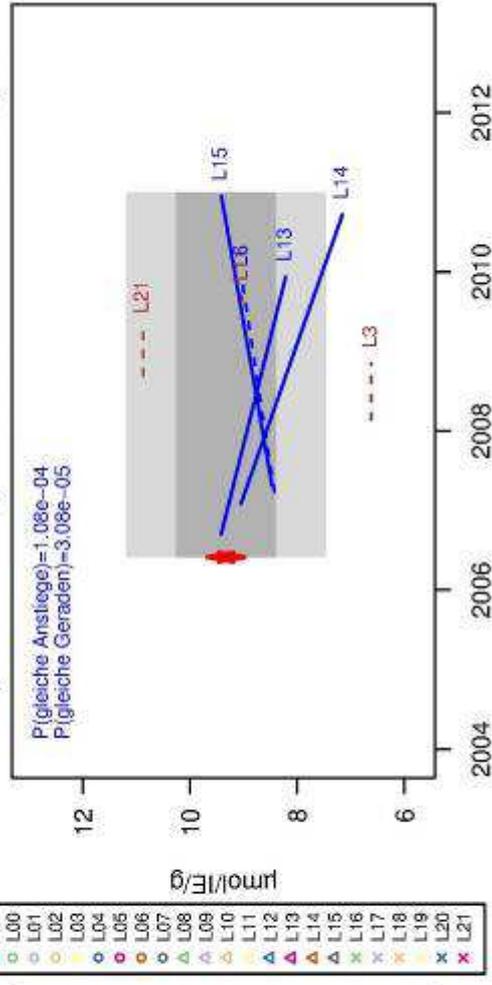


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (H) , Parameter : K

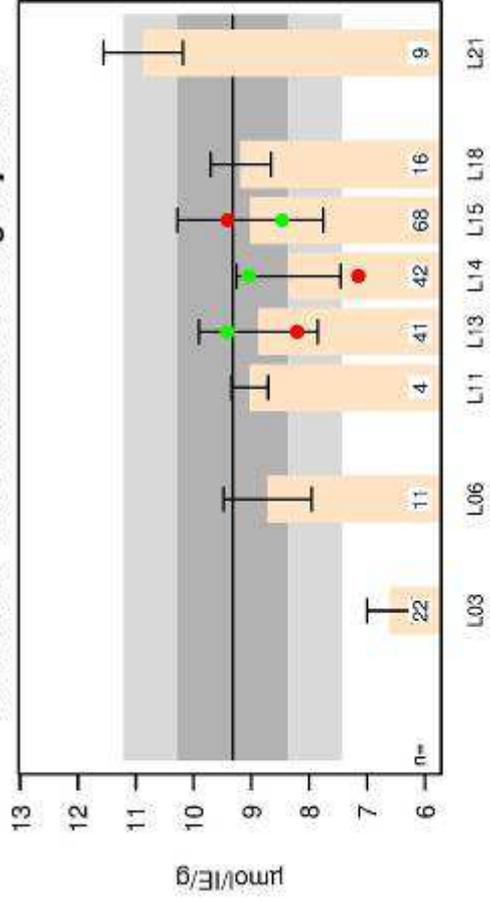
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



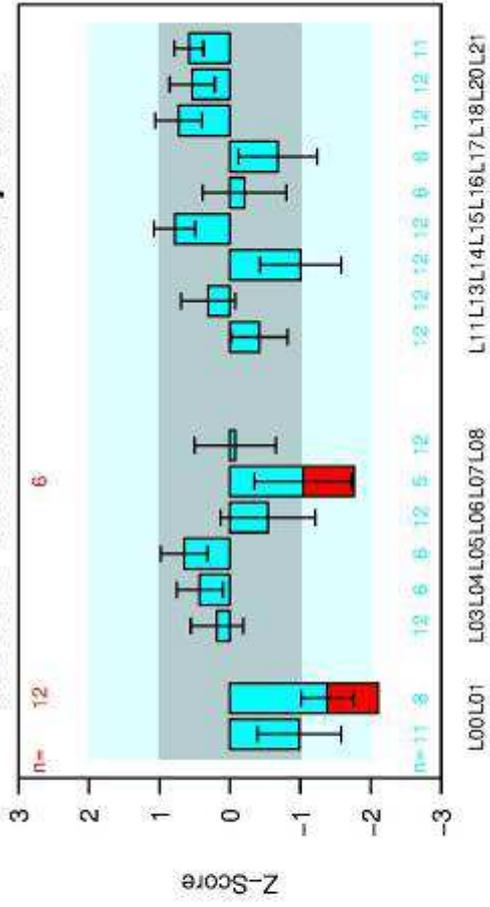
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



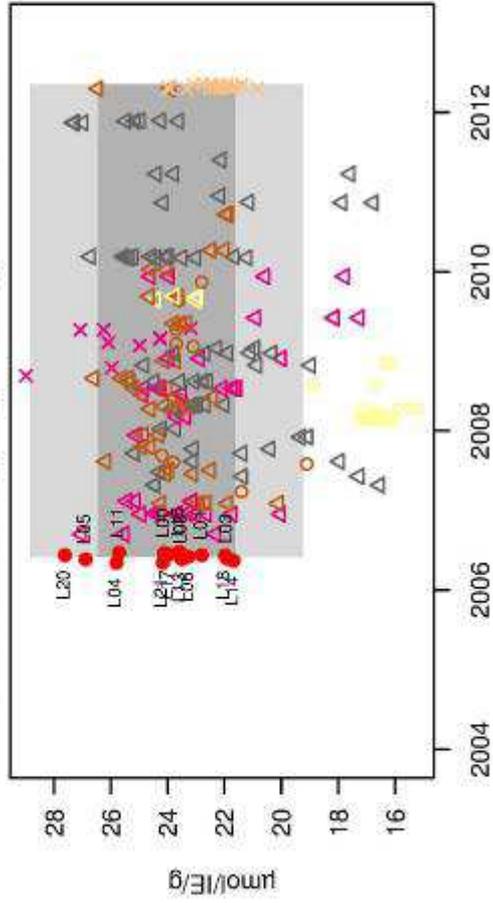
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



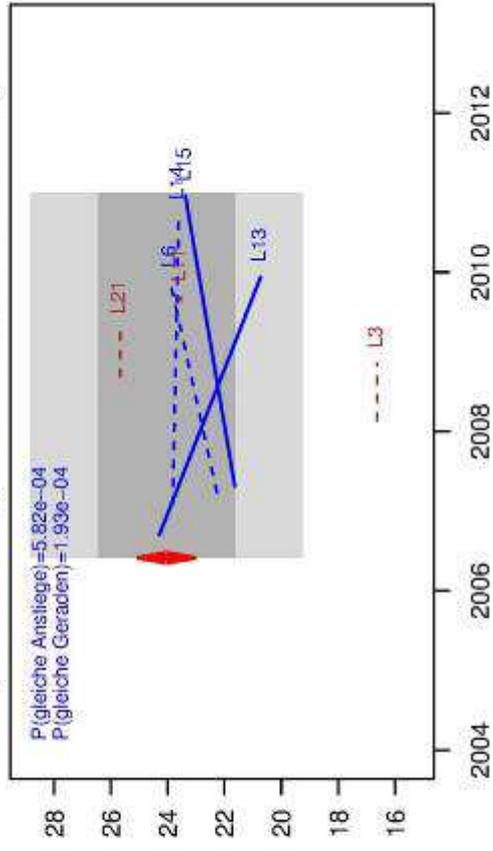
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (H) , Parameter : Mg

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

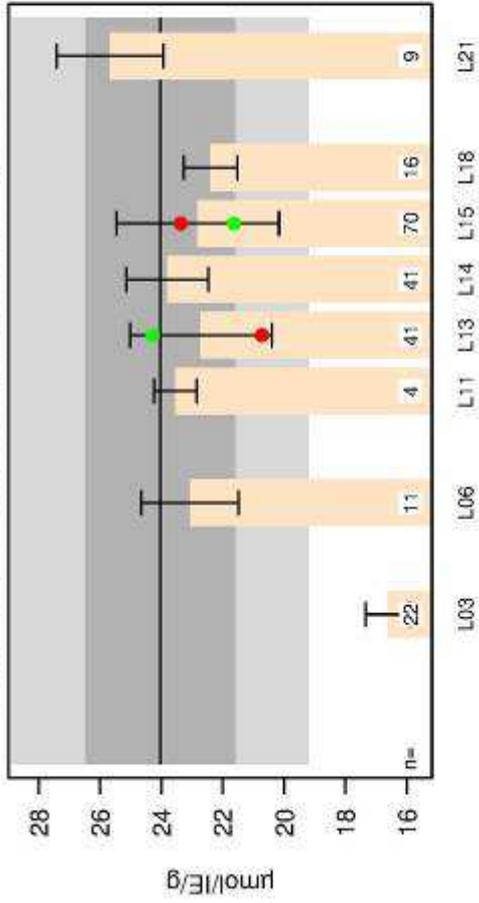


Regressionsvergleich der Standardmessungen

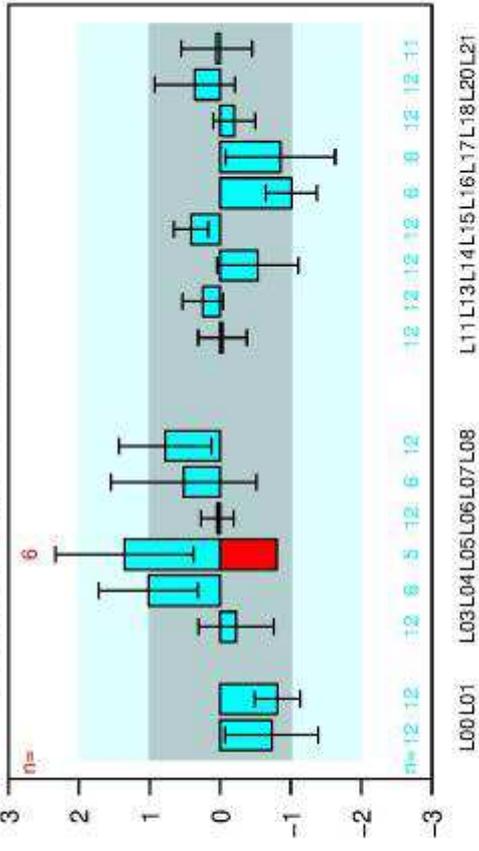


- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



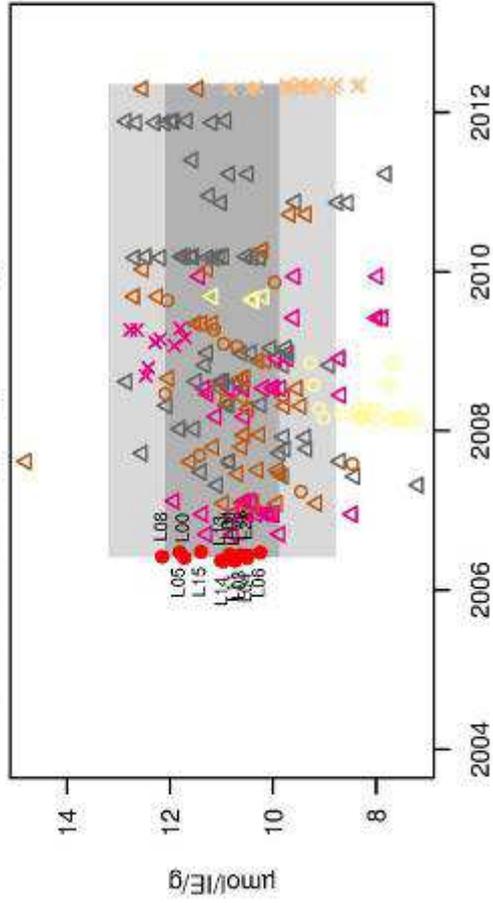
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



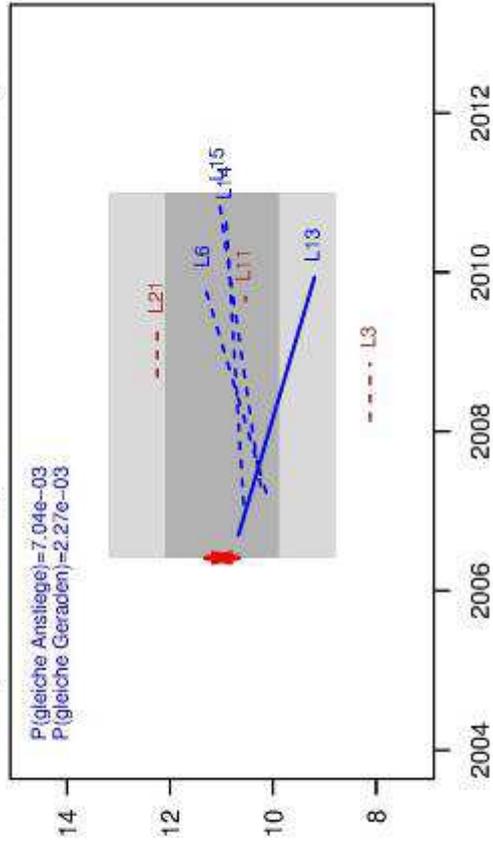
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (H) , Parameter : Mn

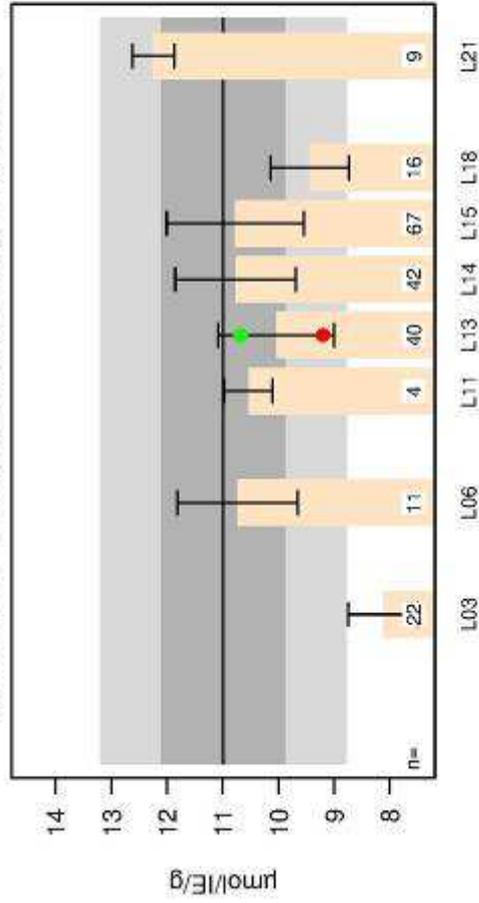
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



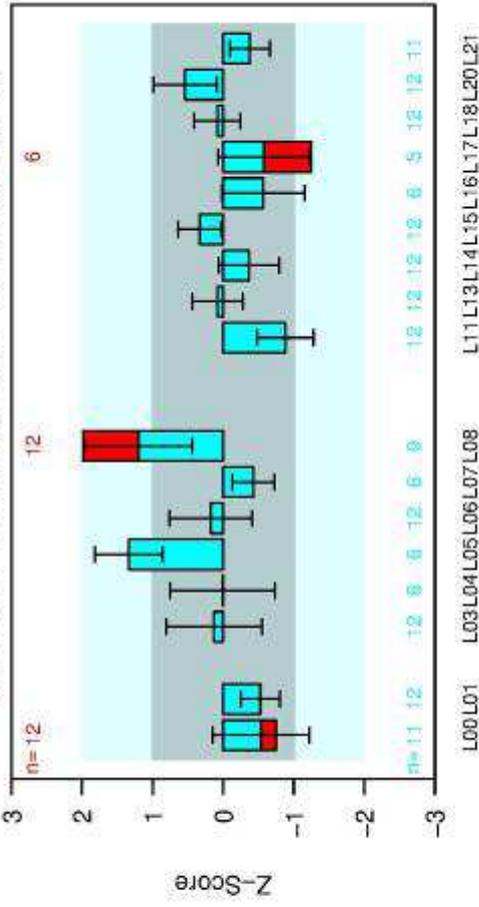
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



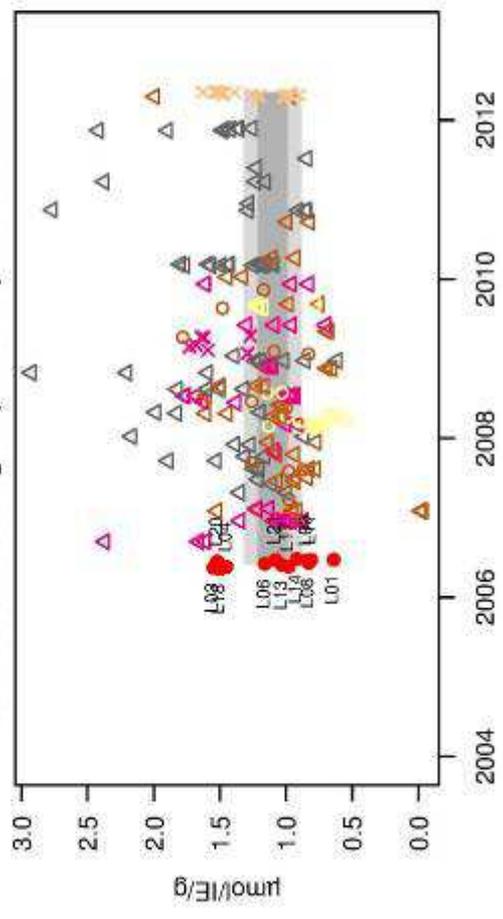
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



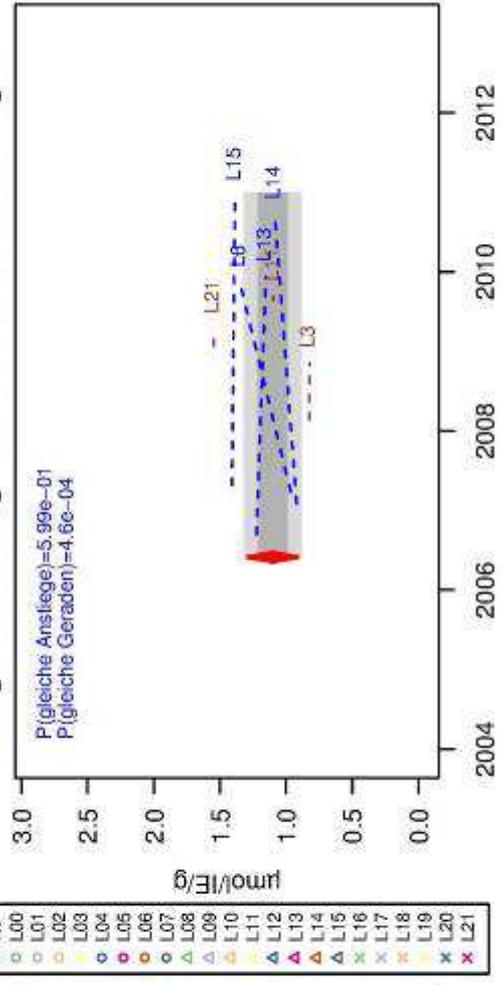
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (H) , Parameter : Na

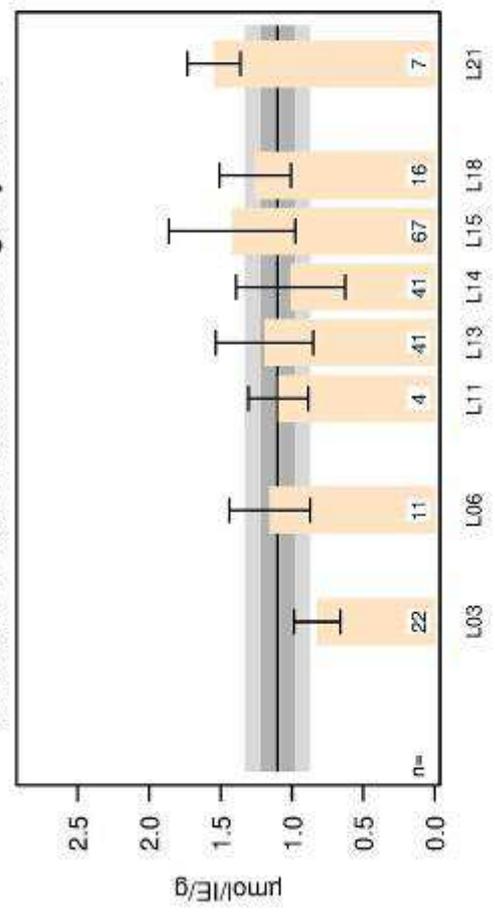
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



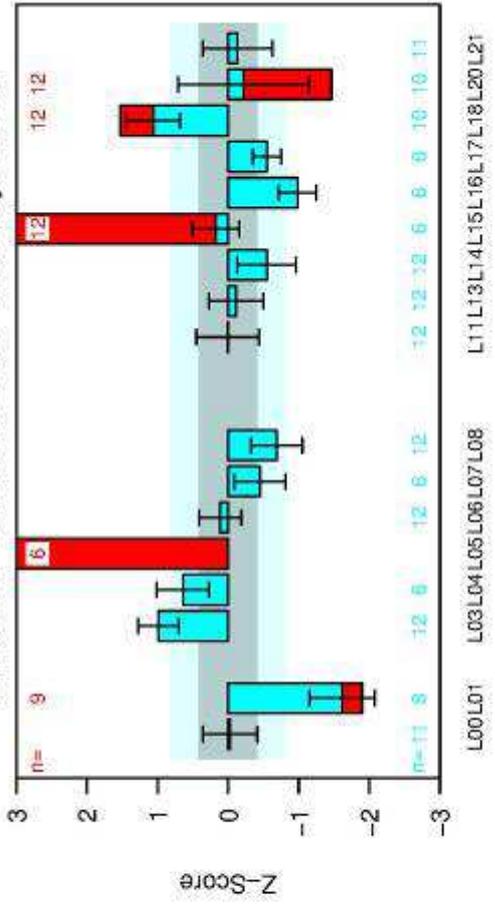
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Tabelle 6a: Bewertung der Ergebnisse der AKe-Untersuchungen an Humus (AKED)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
AKED (H) / Al	µmol/IE/g	mittel	8	18	40	nein	
AKED (H) / Ca	µmol/IE/g	mittel	8	10	30	nein	
AKED (H) / Fe	µmol/IE/g	mittel	6	12	40	nein	
AKED (H) / H+(x 10 ³)		mittel	7	25	40	nein	
AKED (H) / K	µmol/IE/g	mittel	8	15	30	nein	
AKED (H) / Mg	µmol/IE/g	mittel	8	8	30	nein	
AKED (H) / Mn	µmol/IE/g	mittel	8	15	30	nein	
AKED (H) / Na	µmol/IE/g	mittel	8	35	100	nein	

Tabelle 6b: Bewertung der Ergebnisse der AKe-Untersuchungen an Humus (AKED) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
AKED (H) / Al	L0, L1, L4, L8, L20	L3 (sn), L13 (n), L11 (h), L21 (h)	L3, L13, L14, L21, L6(>15), L15(>15)				
AKED (H) / Ca	L0, L1, L4, L8, L20	L3 (sn)	L15	L13 (A)	L1 (n)A		
AKED (H) / Fe	L0, L1, L3, L4, L8, L11, L20	L18 (h)	L21, L13(>15), L14(>15), L15(>15), L6(>20)	L15 (Z)			
AKED (H) / H+(x 10 ³)	L0, L1, L4, L8, L11, L20	L3 (sn), L13 (sn), L15 (h)	L6, L15, L3(>20)	L6 (Z)	L8 (n)!, L18 (sn)!, A, L3 (h)!A		
AKED (H) / K	L0, L1, L4, L8, L20	L3 (sn), L14 (n), L21 (h)	L13, L14, L15	L13 (A), L14 (A), L15 (Z)	L0 (n), L1 (n)A, L14 (n)	L14 (n)	
AKED (H) / Mg	L0, L1, L4, L8, L20	L3 (sn), L18 (n)	L15	L13 (A), L15 (Z)			
AKED (H) / Mn	L0, L1, L4, L8, L20	L3 (sn), L18 (n), L21 (h)	L6, L14, L15	L13 (A)	L8 (h)A		
AKED (H) / Na	L0, L1, L4, L8, L20	L3 (sn), L15 (sh), L18 (h), L21 (sh)	L21, L3(>15), L11(>15), L6(>20), L13(>20), L14(>20), L15(>20), L18(>20)		L1 (sn)!A, L3 (h)!, L18 (h)!A	L18 (h)	

7.2.4 Bewertung der Ergebnisse der AKt-Untersuchungen an Böden (AKT)

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus der Bestimmung der potentiell austauschbaren Kationen (Akt) in Böden ist nicht so gut wie bei der AKe in Böden. Die Mittelwerte der Standardmessungen variieren je nach Parameter zwischen +/- 8 und +/- 20 % für Ba (Rücktausch), Ca und K, für Mg sogar um +/- 40 %; die Streuungen innerhalb der Labore liegen mit relativen Standardabweichungen von 10 bis 25 % ebenfalls höher. Wie bei der Ake streuen die Na-Ergebnisse deutlich stärker als die übrigen Parameter; die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen liegt hier bei +/- 50%.

Die Bewertung der einzelnen Kationen ergibt folgendes Bild:

Bei der Bestimmung des rückgetauschten Ba (zur Bestimmung der Akt) liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 8 %. Auffällig ist hier nur Labor 20 mit deutlich höheren Werten; diese Abweichung bestätigt sich jedoch nicht bei den Ringversuchen, wo Labor 20 nahe beim Mittelwert liegt. Umgekehrt fällt Labor 3 mit einem mittleren Mehrbefund von mehr als 10 % bei den Ringversuchen auf, trifft jedoch bei den Standardmessungen fast genau den Mittelwert.

Die Ca-Bestimmungen der Standards variieren mit +/- 12 % ähnlich wie die Ba-Bestimmungen. Auch hier fällt Labor 20 mit einem fast 40 % höheren Mittelwert auf; jedoch bestätigt sich diese Abweichung nach oben bei den Ringversuchen nicht. Labor 17 fällt bei den Ringversuchen mit im Mittel mehr als 20 % höheren Werten auf; dies Labor hat jedoch keine BZE II-Daten geliefert.

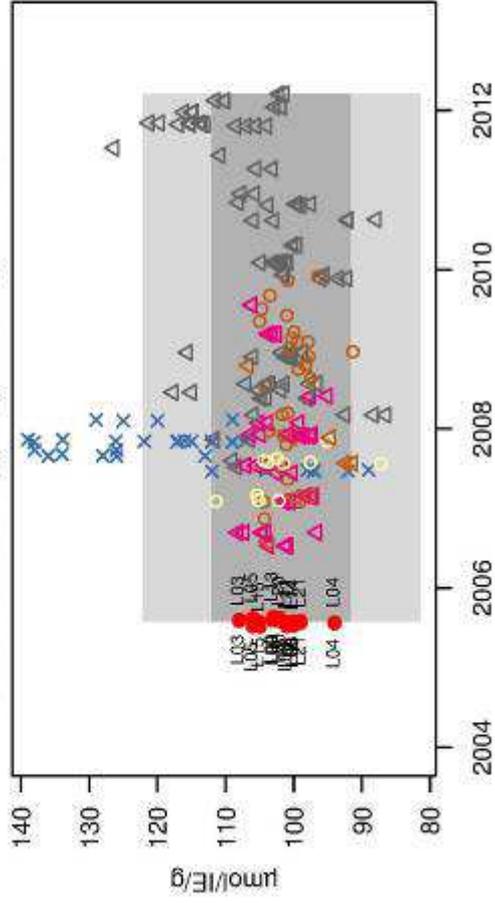
Bei K sind die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen mit +/- 19 % deutlich höher. Die Labore 3, 15 und 20 finden tendenziell 12 bis 20 % höhere, das Labor 6 entsprechend niedrigere Mittelwerte. Diese Trends bestätigen sich jedoch nicht bei den Ringversuchen, wo es keine eindeutigen größeren Trends gibt.

Bei Mg liegen die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 35 %. Auch hier finden die Labore 3, 15 und 20 tendenziell 20 bis 35 % höhere Mittelwerte, was sich bei den Ringversuchen jedoch nicht bestätigt. Dort fallen eher die Labore 17 mit im Mittel fast 20 % höheren und Labor 16 mit gut 10 % niedrigeren Werten auf. Beide Labore haben jedoch keine BZE II-Daten geliefert. Wie bei der Ake für Boden und Humus streut Na bei der Akt erheblich. Besonders stark (40 bis 50 %) weichen die Standard-Mittelwerte von Labor 15 nach oben und Labor 20 nach unten ab. Bei den Ringversuchen gibt es diese Auffälligkeiten jedoch nicht. Hier fällt Labor 1 mit besonders niedrigen Werten auf; es war aber nicht für BZE II-Analysen zuständig.

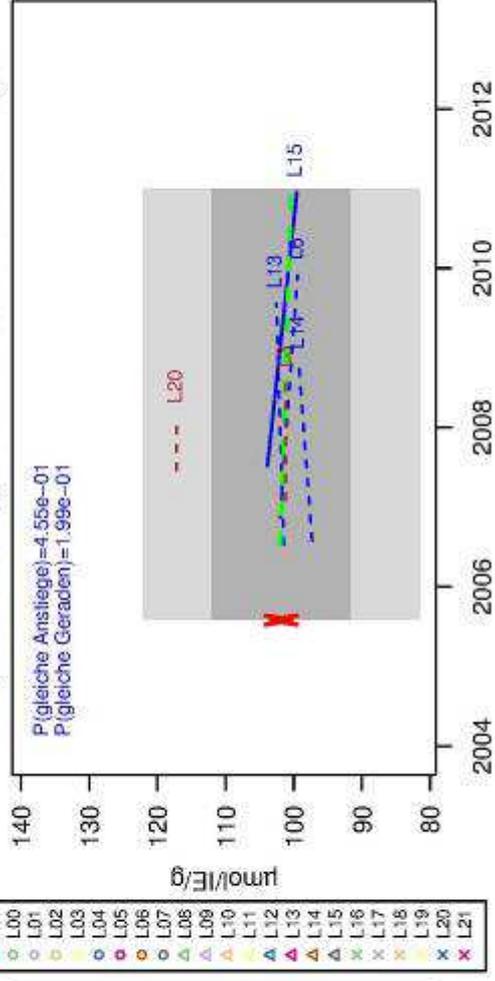
Zusammengefasst kann für die Akt-Bestimmung festgehalten werden, dass die Werte der beteiligten Labore im Rahmen von +/- 20 % miteinander verglichen werden können (Ausnahme: Mg und Na) und kein Labor eindeutig, das heißt, bei Standardmessungen und Ringversuchen, heraus fällt.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKT (B) , Parameter : Ba Rück

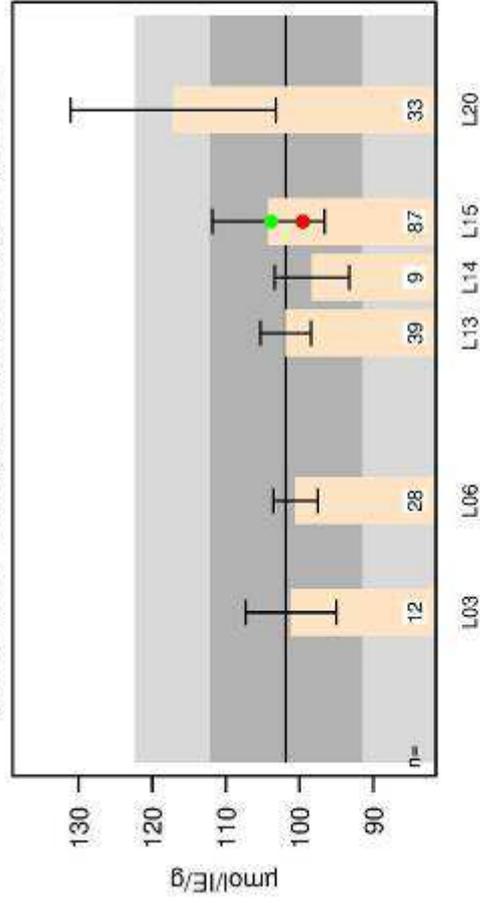
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



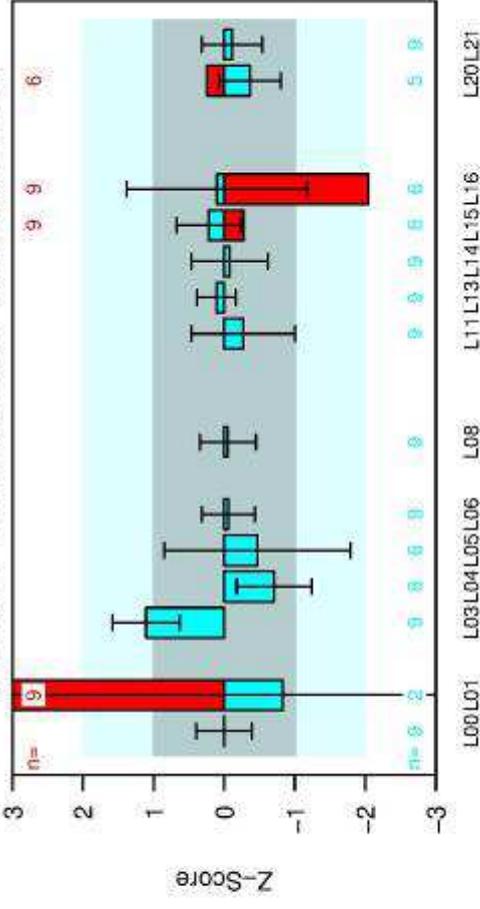
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

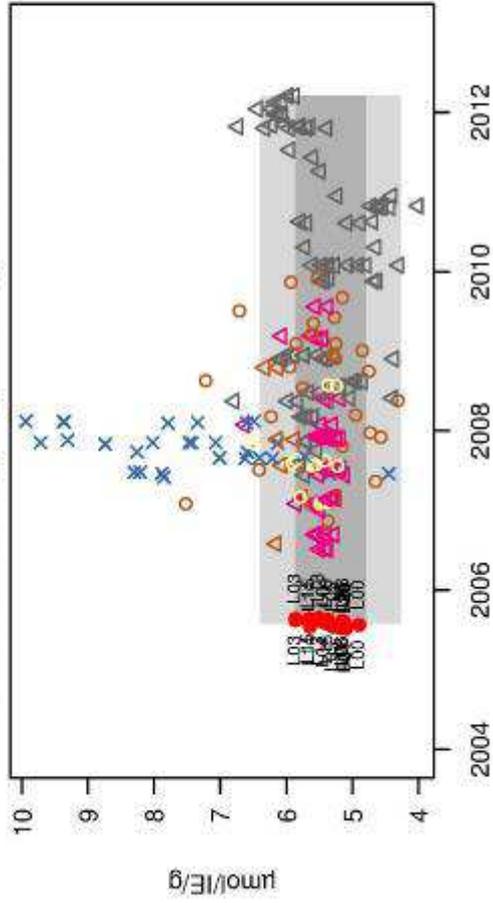


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

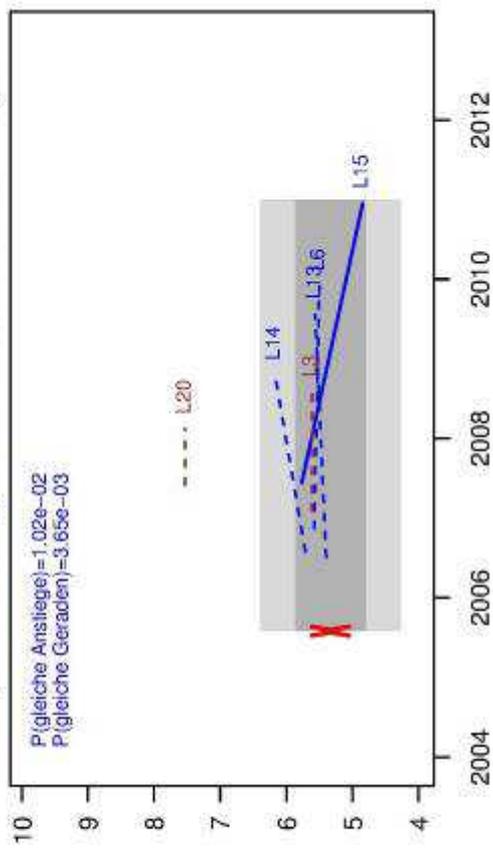
10% 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKT (B) , Parameter : Ca

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

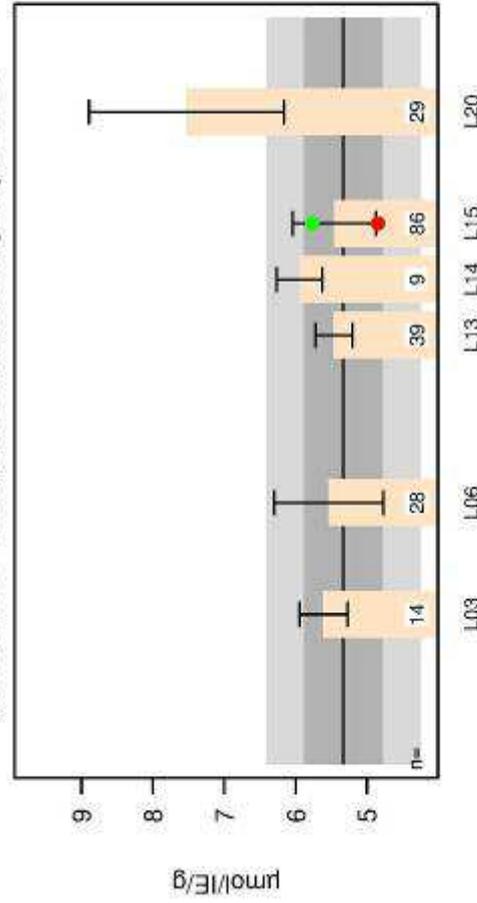


Regressionsvergleich der Standardmessungen



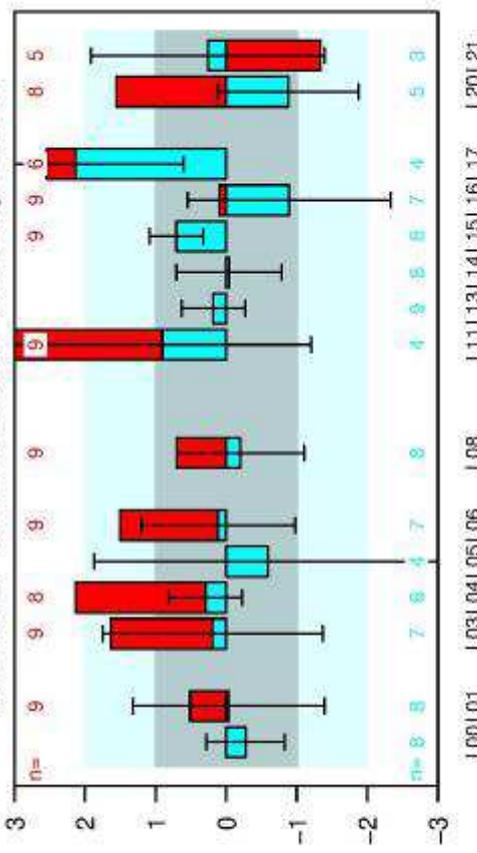
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



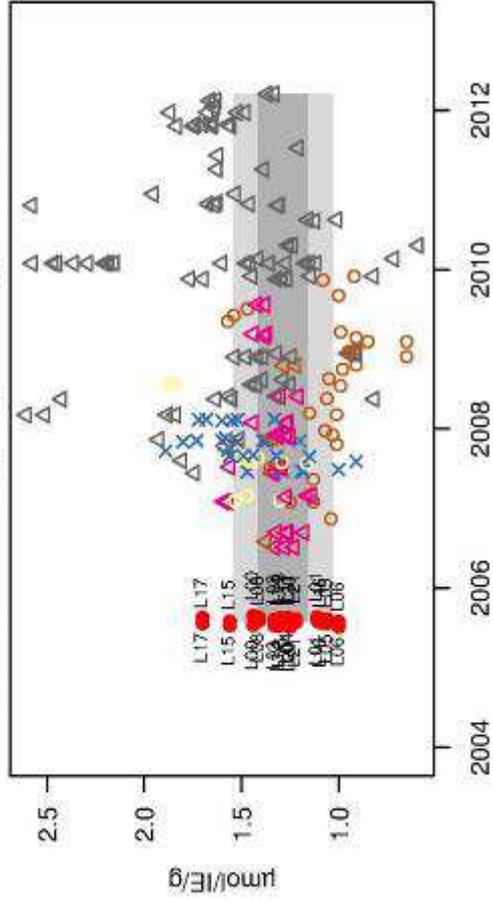
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

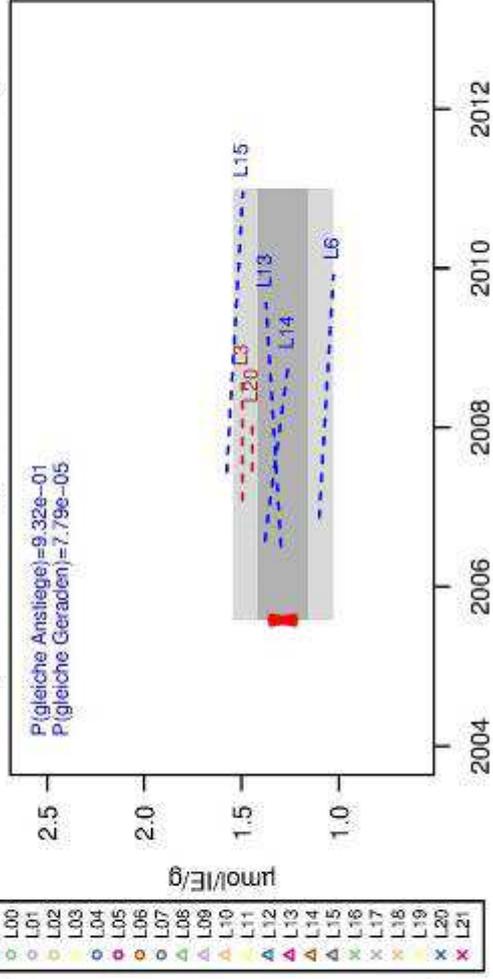


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKT (B) , Parameter : K

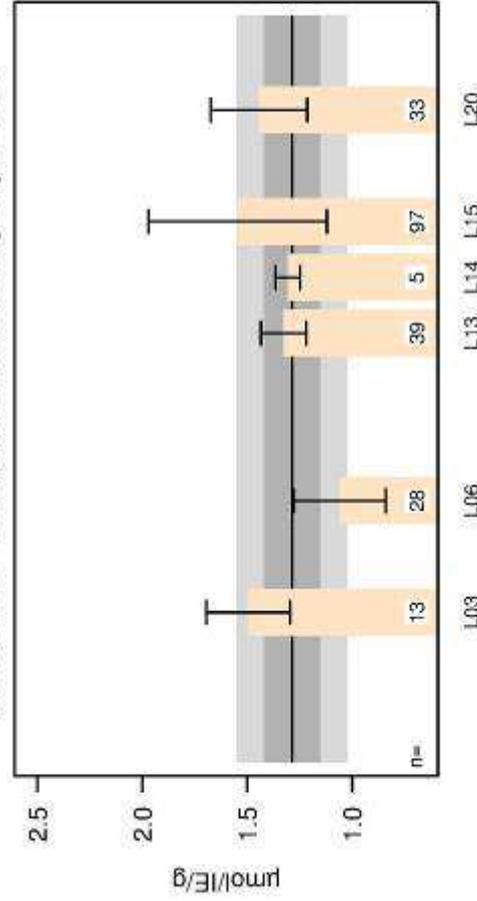
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



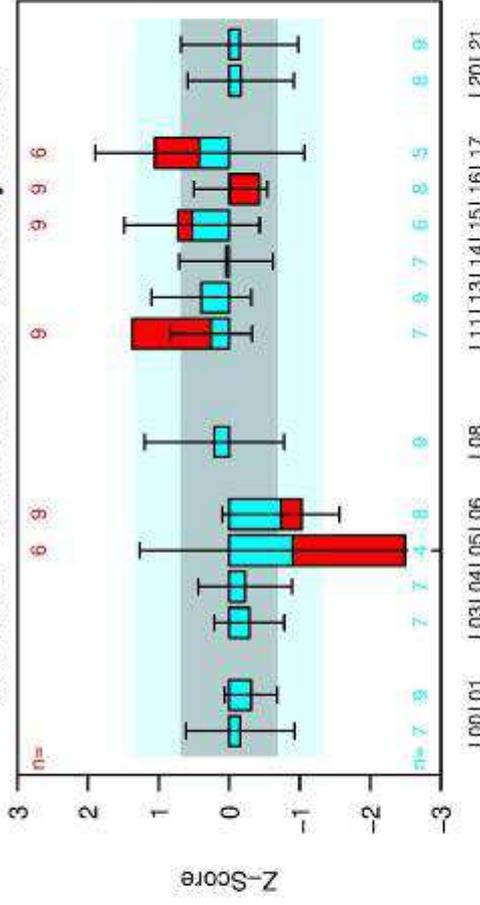
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

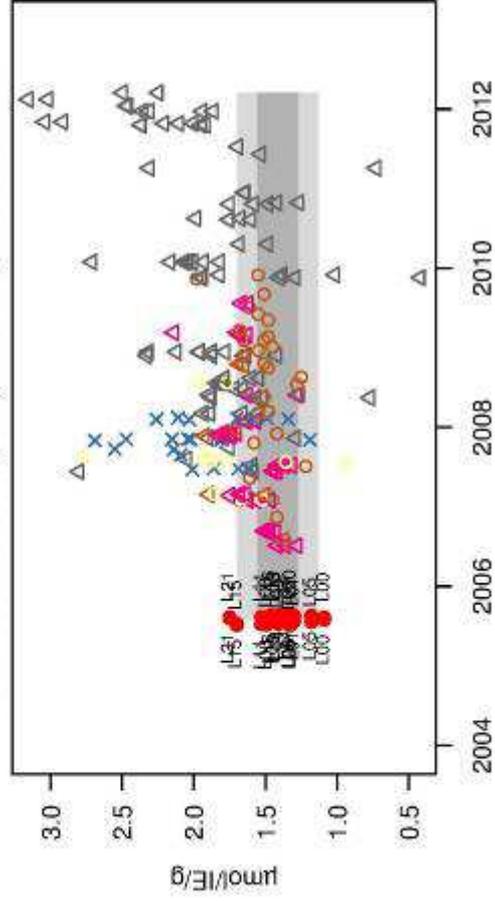


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

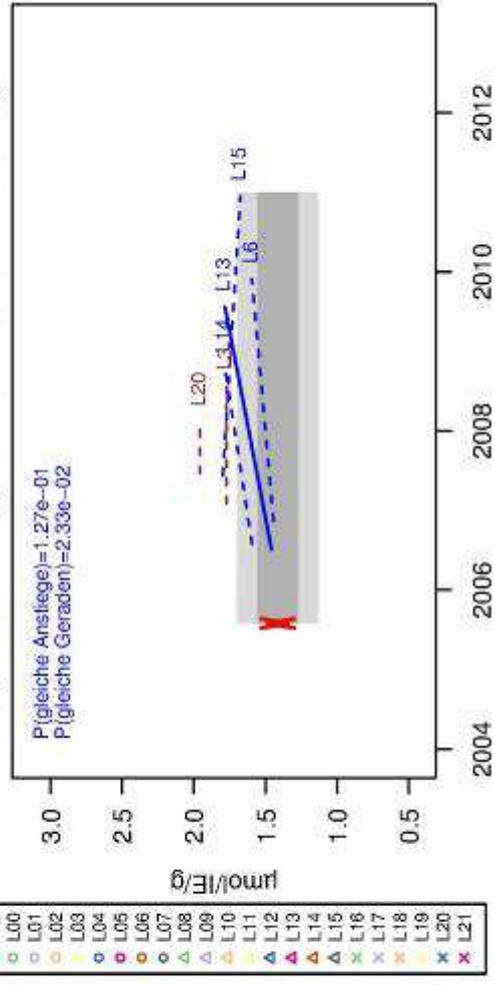
■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKT (B) , Parameter : Mg

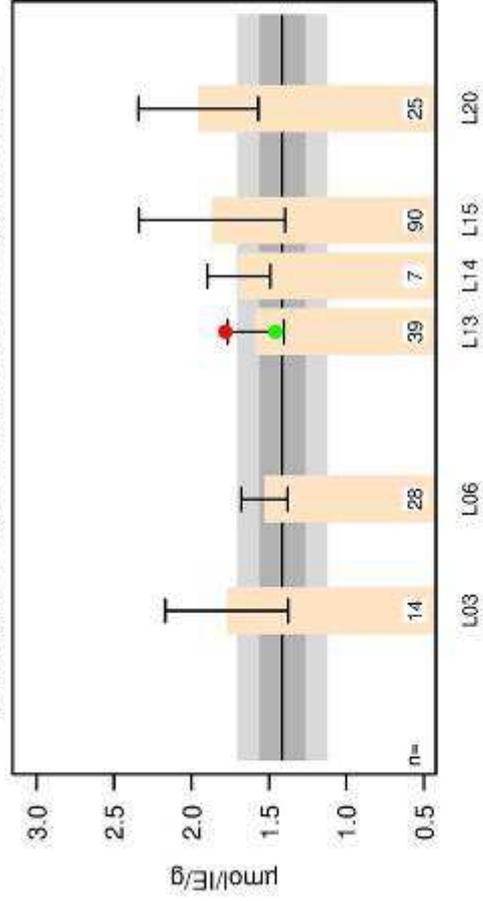
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



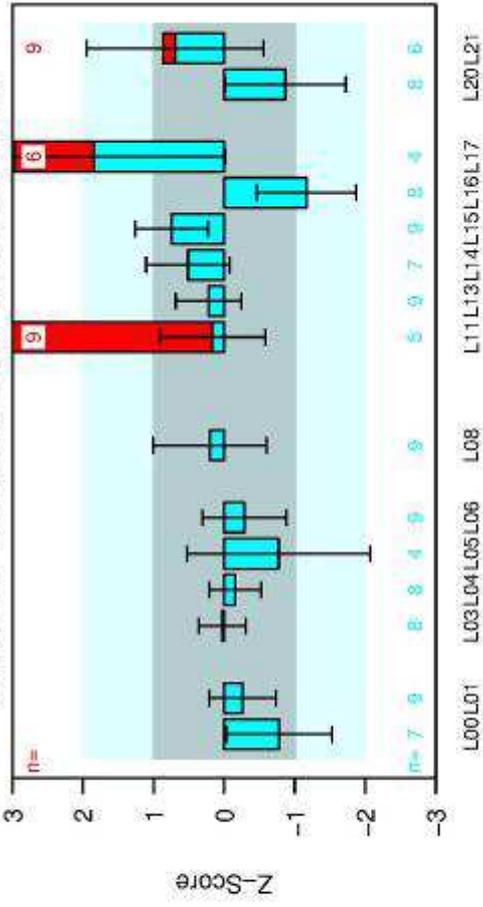
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKT (B) , Parameter : Na

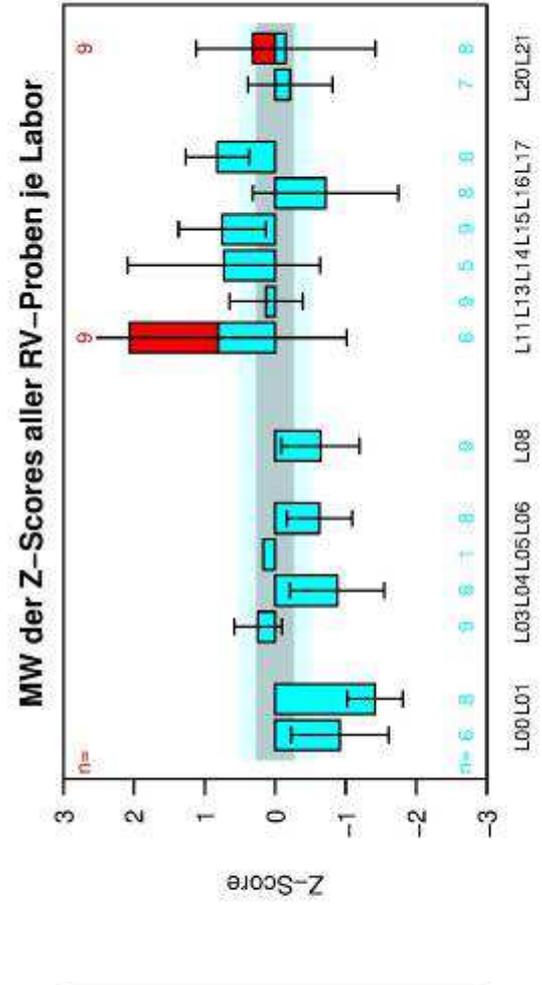
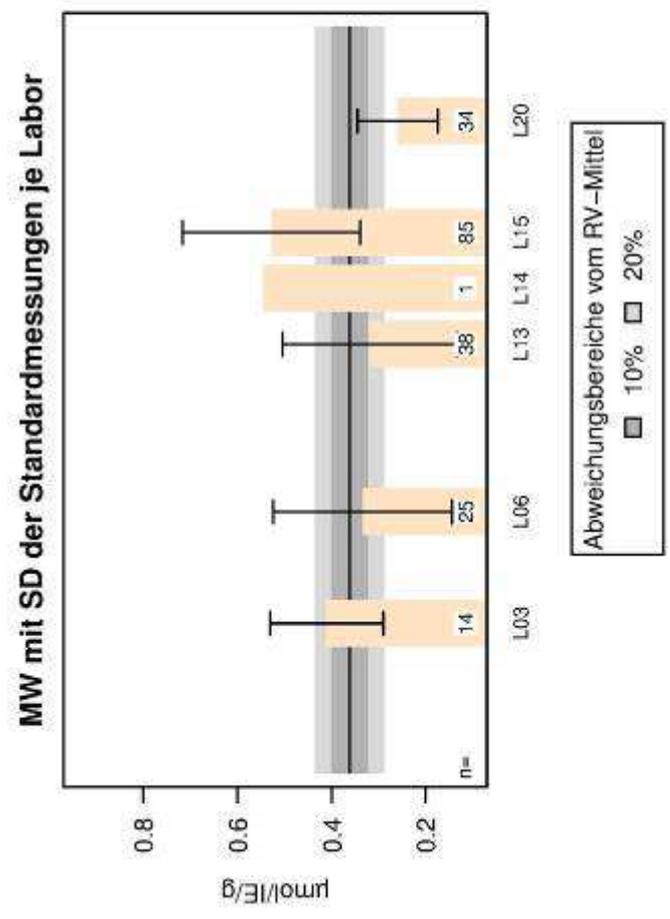
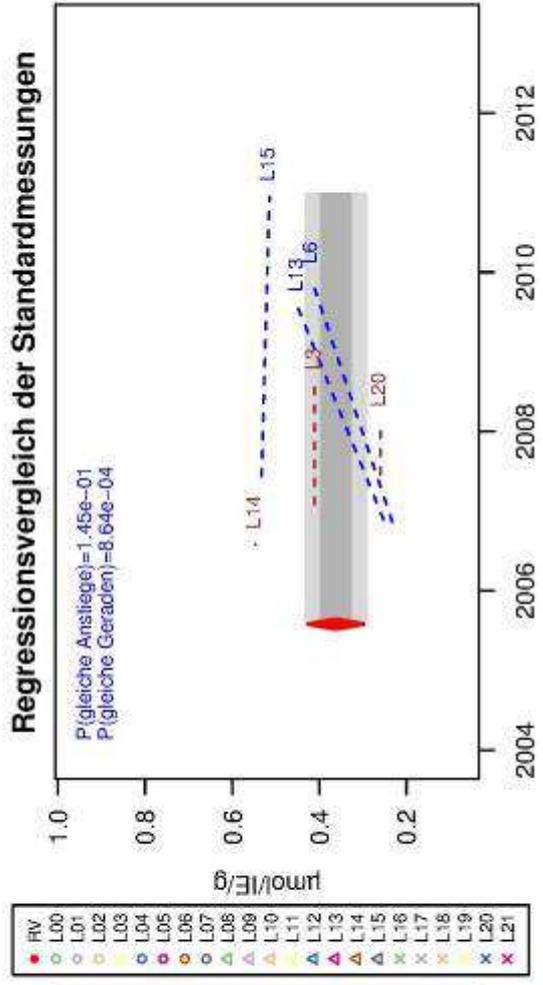
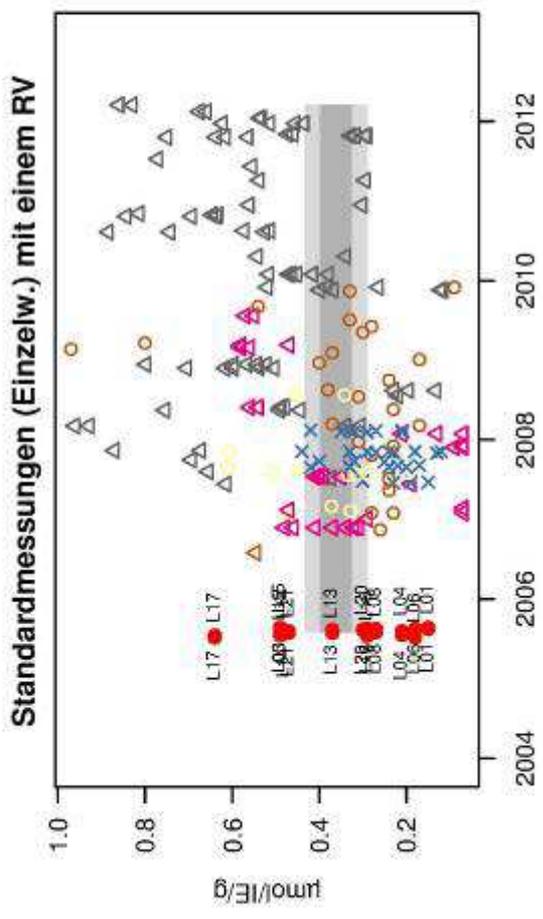


Tabelle 7a: Bewertung der Ergebnisse der AKt-Untersuchungen an Böden (AKT)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streubreite) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streubreite) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
AKT (B) / Ba Rück	µmol/IE/g	mittel	6	8	20	nein	
AKT (B) / Ca	µmol/IE/g	niedrig	6	12	30	nein	
AKT (B) / K	µmol/IE/g	mittel	6	19	80	nein	
AKT (B) / Mg	µmol/IE/g	niedrig	6	40	80	nein	
AKT (B) / Na	µmol/IE/g	sehr niedrig	6	50	120	nein	

Tabelle 7b: Bewertung der Ergebnisse der AKt-Untersuchungen an Böden (AKT) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore							
Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
AKT (B) / Ba Rück	L0, L1, L4, L8, L11, L18, L21	L20 (h)	L20	L15 (A)	<u>L3 (h)</u>		
AKT (B) / Ca	L0, L1, L4, L8, L11, L18, L21	L20 (sh)	L6, L20(>15)	L15 (A)	<u>L17 (sh)!</u>A		
AKT (B) / K	L0, L1, L4, L8, L11, L18, L21	L6 (n), L3 (h), L15 (h), L20 (h)	L3, L20(>15), L6(>20), L15(>20)				
AKT (B) / Mg	L0, L1, L4, L8, L11, L18, L21	L3 (sh), L14 (h), L15 (sh), L20 (sh)	L13, L14, L20(>15), L3(>20), L15(>20)	L13 (Z)	<u>L16 (n), L17 (sh)A</u>		
AKT (B) / Na	L0, L1, L4, L8, L11, L14, L18, L21	L20 (sn), L3 (h), L15 (sh)	L3(>20), L6(>20), L13(>20), L15(>20), L20(>20)		<u>L1 (n)!</u>		

7.2.5 Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse an Böden (KW)

7.2.5.1 Hauptelemente

Die laborinternen relativen Standardabweichungen der Hauptelementuntersuchungen in Königswasseraufschlüssen liegen in der Regel unter 10 %; lediglich für K und S liegen sie bei einigen Laboren leicht darüber (Tabelle 3, Abschnitt 7.1). Einzige Ausnahme ist Na; hier liegen schon die laborinternen relativen Standardabweichungen bei 20 bis 40 %.

Bei Al variieren die Mittelwerte der Standardmessungen weniger als +/- 10 %; kein Labor fällt aus diesem Rahmen. Bei den Ringversuchen haben die Labore 7 und 13 im Mittel etwas mehr als 10 % höhere Werte.

Für Ca, Fe, Mg, Mn und P liegen die Streuungen der Mittelwerte immer unter 10 % und es gibt auch bei den Ringversuchen kein Labor mit im Mittel mehr als 10 % höheren Werten.

Bei K sind die Streuungen dagegen hoch. Labor 13 findet um 30 % höhere, Labor 20 und 21 um 20 bis 30 % niedrigere Mittelwerte bei den Standardmessungen. Dieser Trend wird für Labor 13 und abgeschwächt auch für Labor 20 bei den Ringversuchen bestätigt. Hier fallen zusätzlich das Labor 0 mit im Mittel mehr als 20 % höheren und Labor 9 mit entsprechend niedrigeren Werten auf. Die Erklärung für diese Trends zu Mehr- oder Minderbefunden bei den Laboren liegt vermutlich in der Probenvorbereitung. Werden nämlich die Proben vor dem Aufschluss sehr fein gemahlen, so können je nach Boden bis zu 100 % höhere Konzentrationen an K im Königswasseraufschluss gefunden werden. Dies geht aus einem Laborversuch von Labor 13 hervor.

Für S liegen die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen unter +/- 10 %; allerdings gibt es bei den Ringversuchen einige Labore, die einen Trend zu Mehr- oder Minderbefunden von etwas größer als 10 % haben. Labor 1 und 9 haben Minder- und Labor 16 mit Mehrbefunde um im Mittel 10 bis 15 %. Von diesen hat nur Labor 1 BZE II-Daten geliefert.

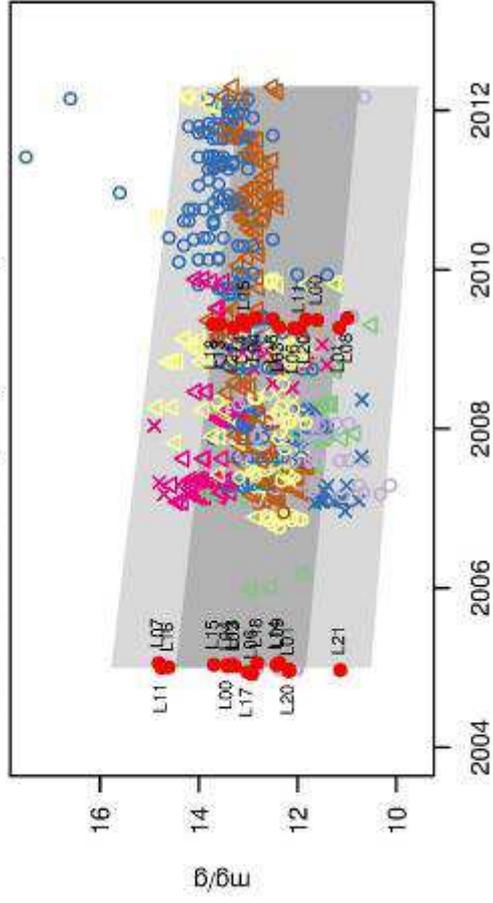
Die Variationen bei Na sind innerhalb und zwischen den Laboren so groß, dass eine vergleichbare Auswertung bei der BZE II nicht möglich ist.

Neben den genannten Befunden gibt es noch eine Auffälligkeit bei Labor 8. Bei den Parametern Al, Ca, Fe, Mg, Mn und P ist ein sehr deutlicher Trend bei den Standardmessungen zu abnehmenden Werten mit der Zeit festzustellen. Eine Erklärung hierfür gibt es nicht, da leider keine Informationen über Methodenwechsel vorliegen.

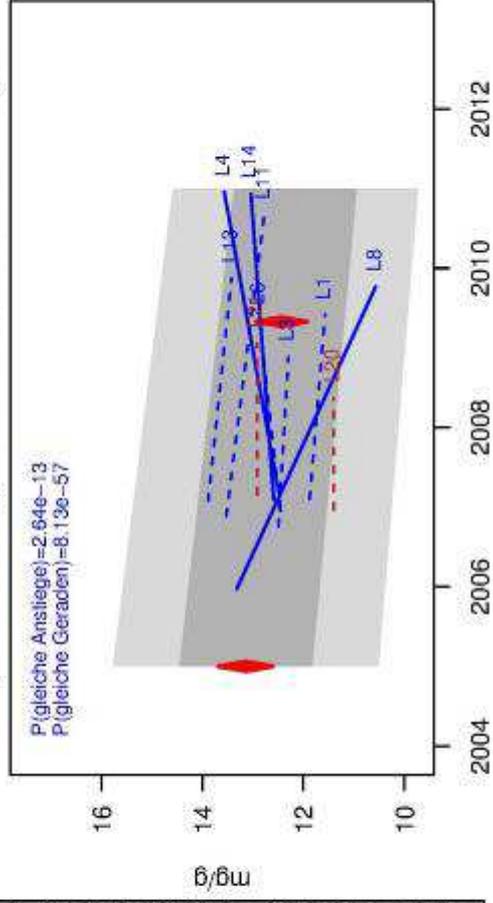
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit Ausnahme von Na und K die Labore gut vergleichbare Daten für die Hauptelemente im Königswasseraufschluss produzieren. Bei K ist die Vergleichbarkeit der Daten nicht gegeben, da die K-Bestimmung offenbar von der Feinheit der Probenmahlung abhängt und diese bei den Laboren verschieden ist.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : AI

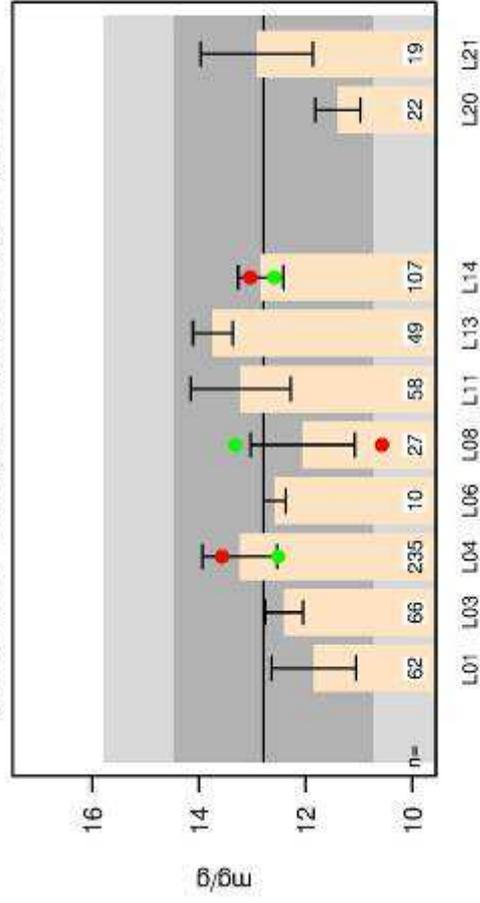
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



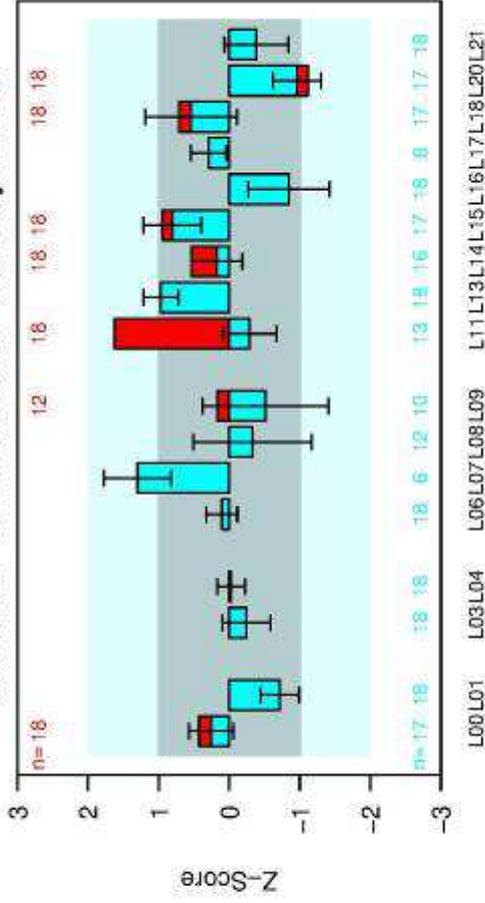
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



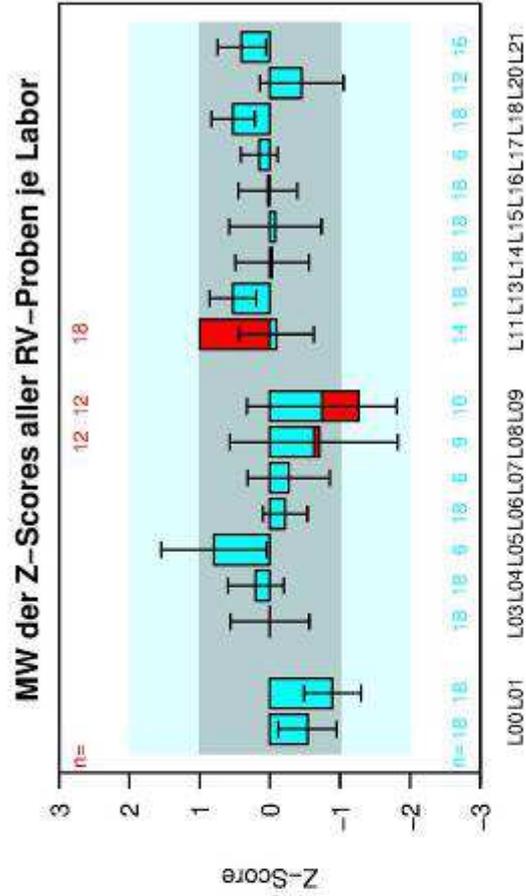
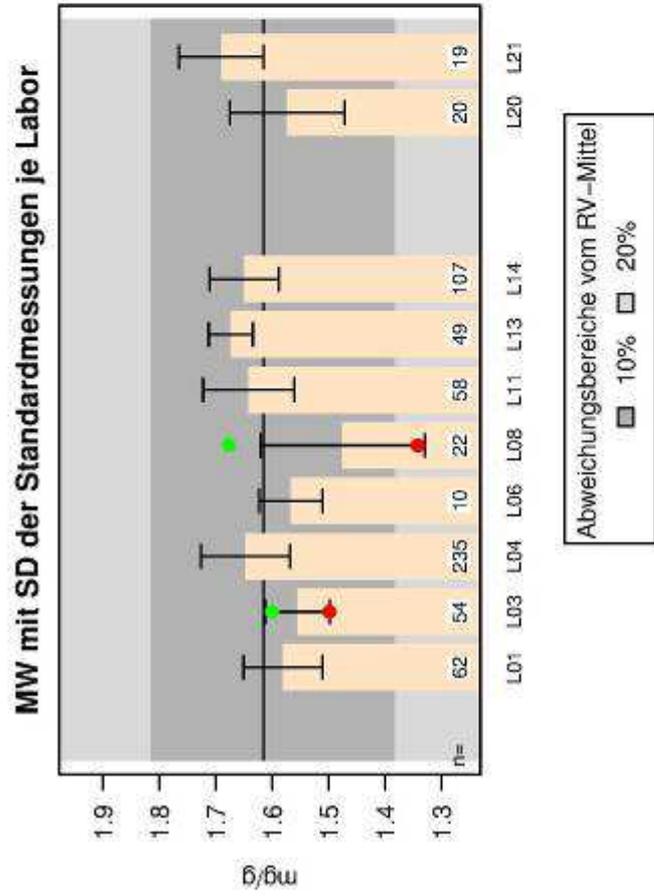
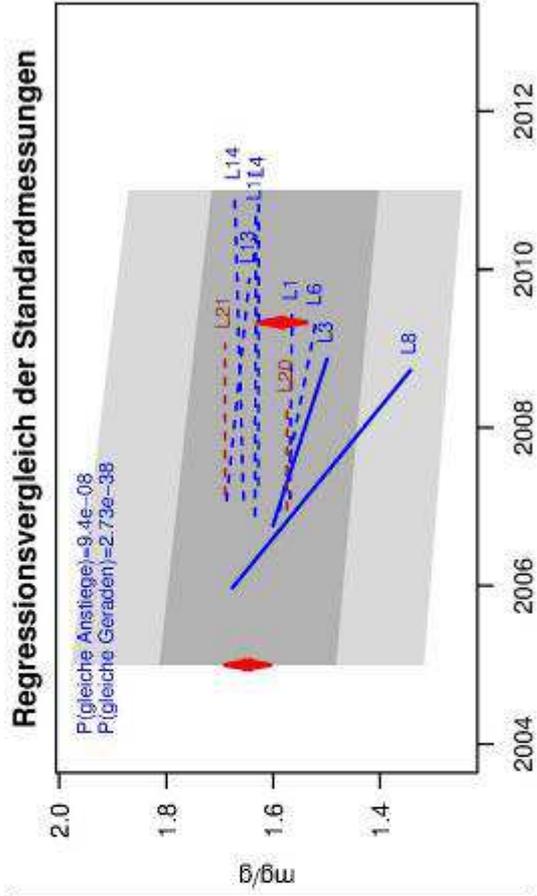
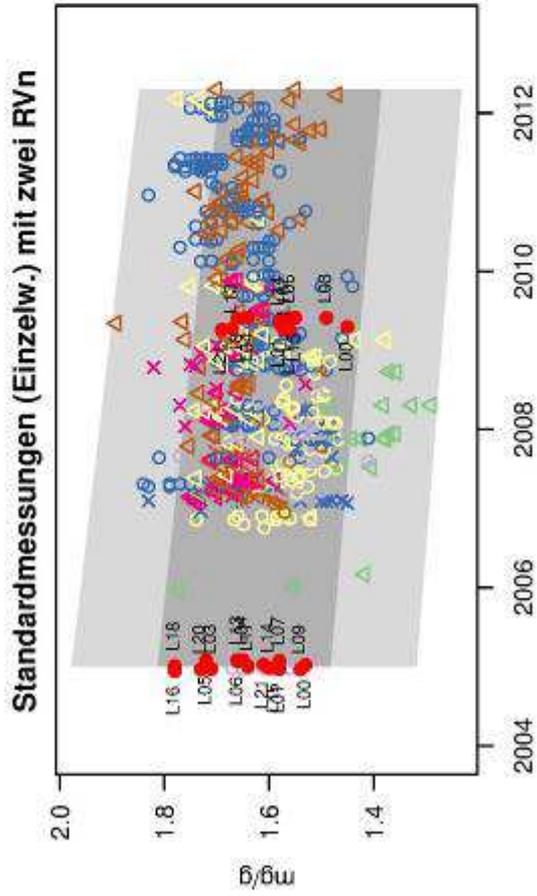
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

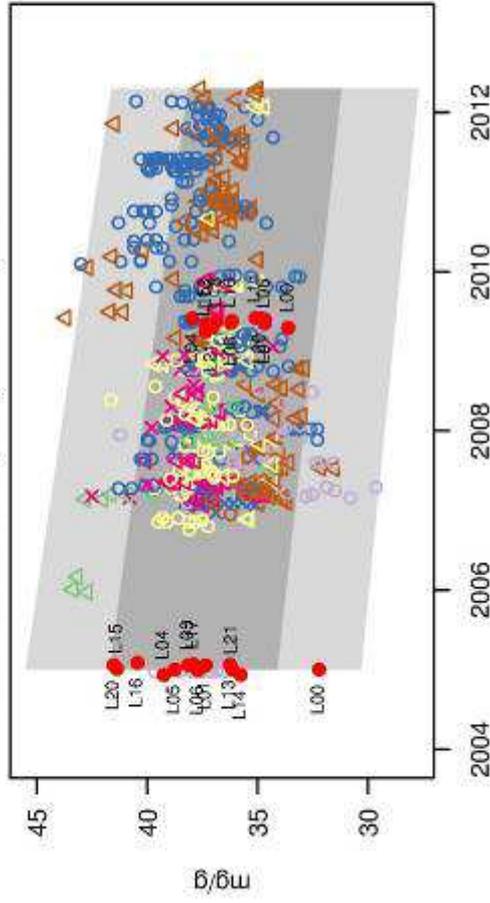
- 10%
- 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Ca

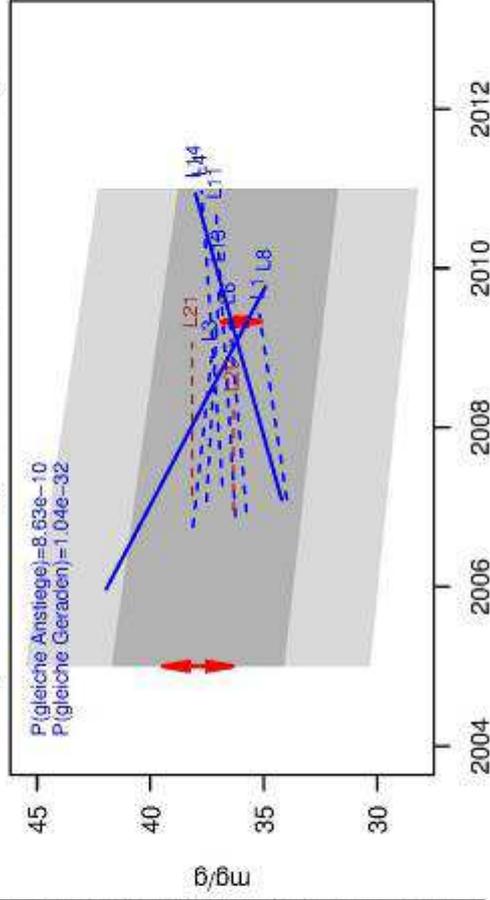


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Fe

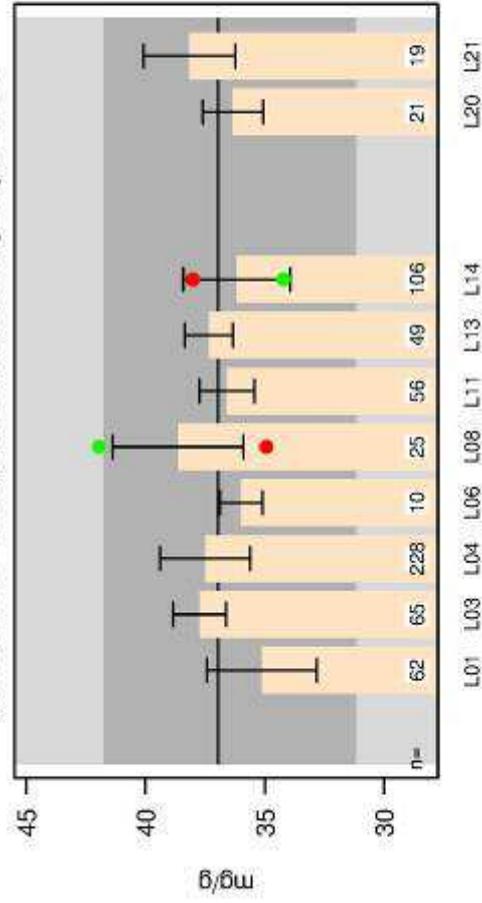
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



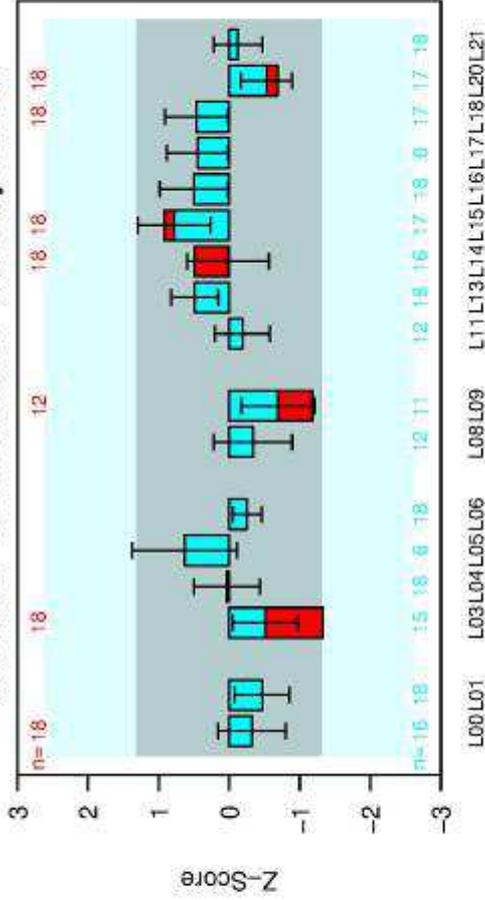
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



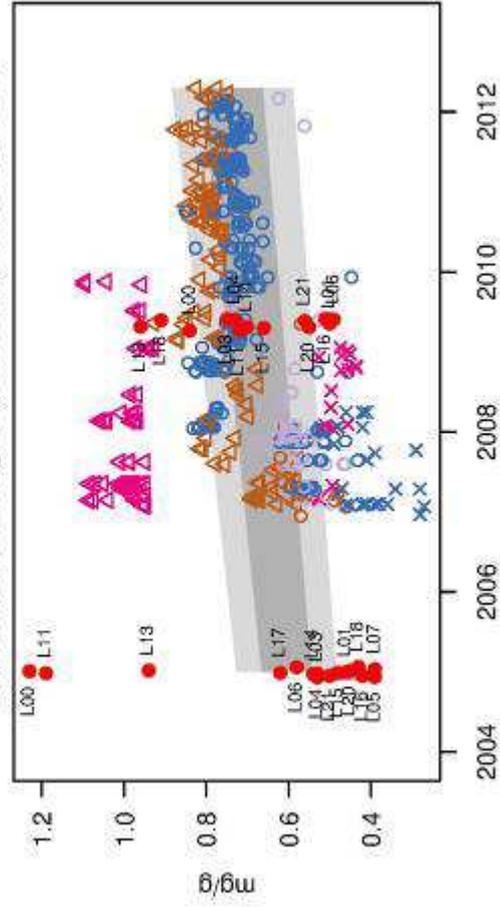
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



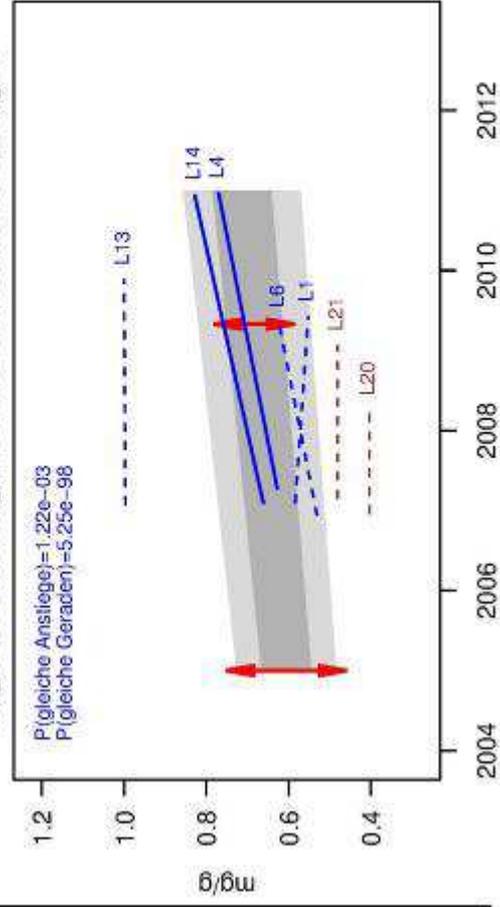
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : K

Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn

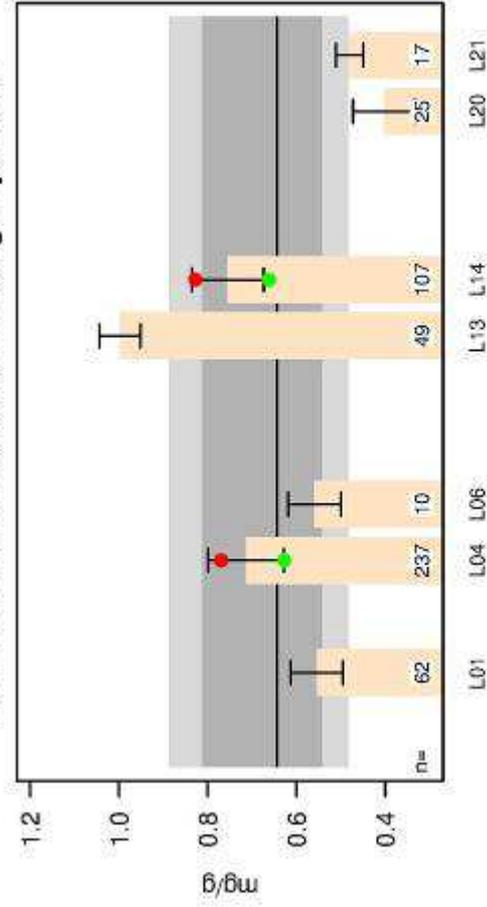


Regressionsvergleich der Standardmessungen



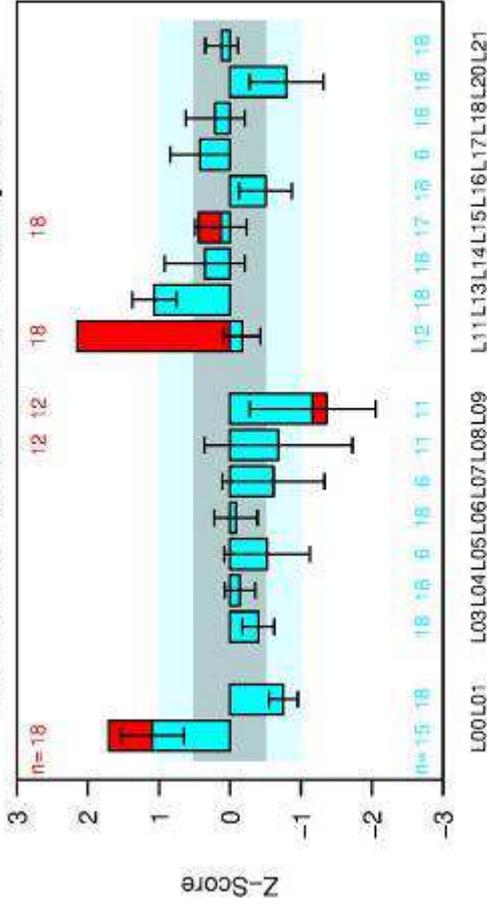
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



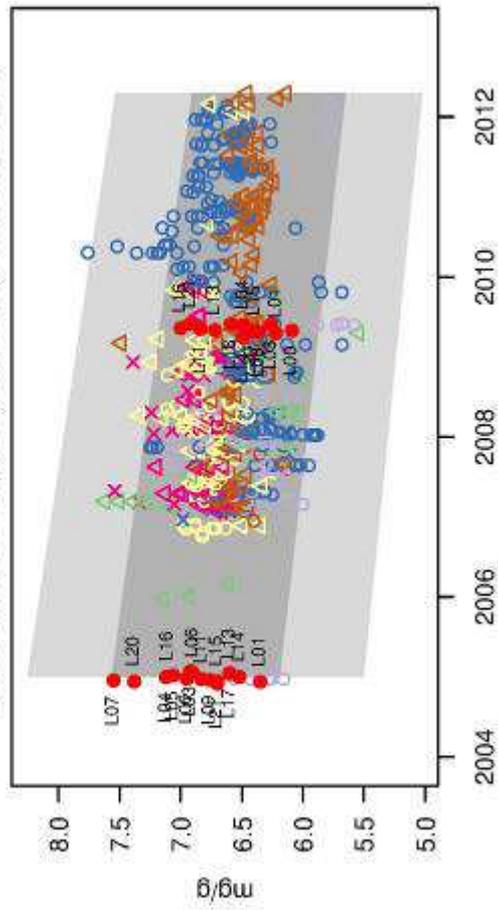
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

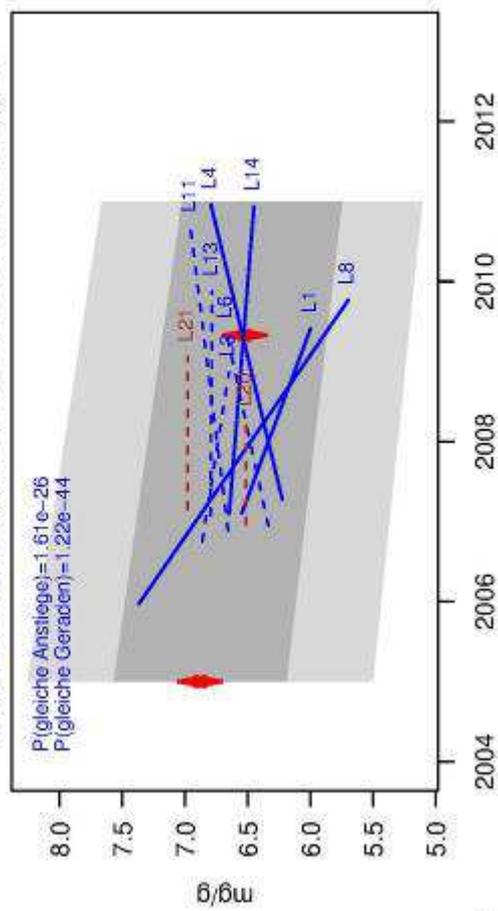


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Mg

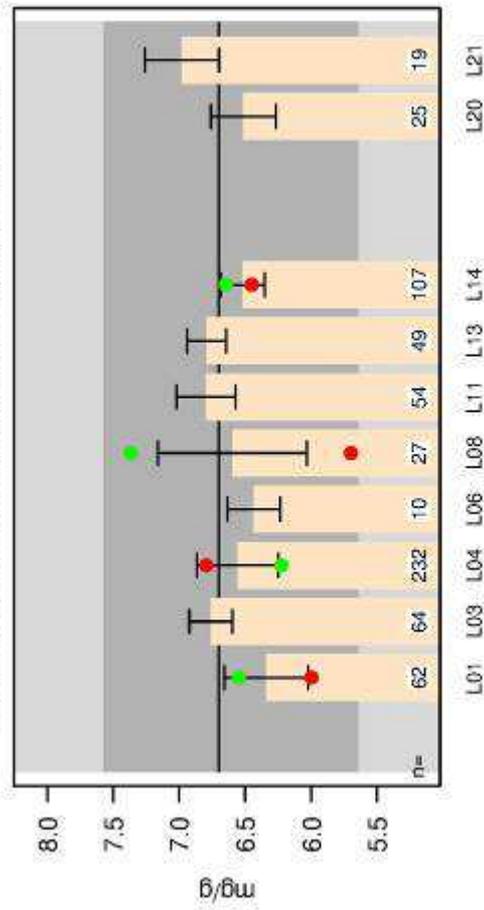
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



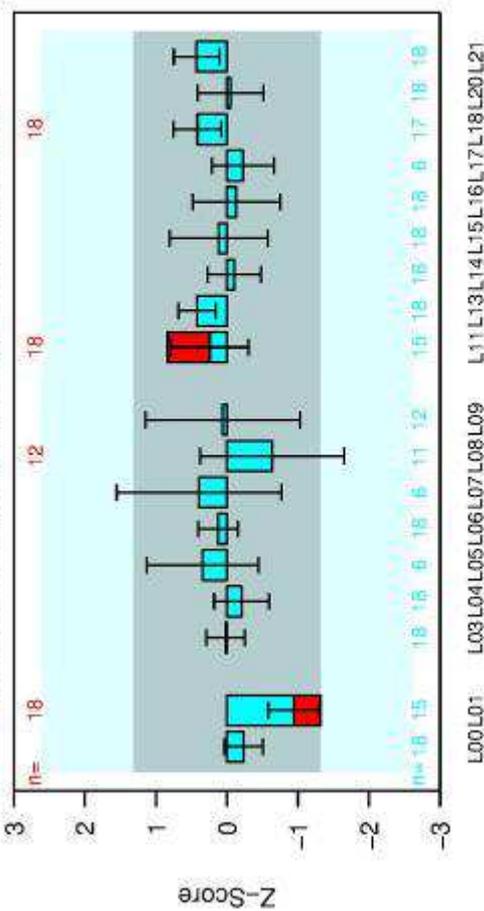
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



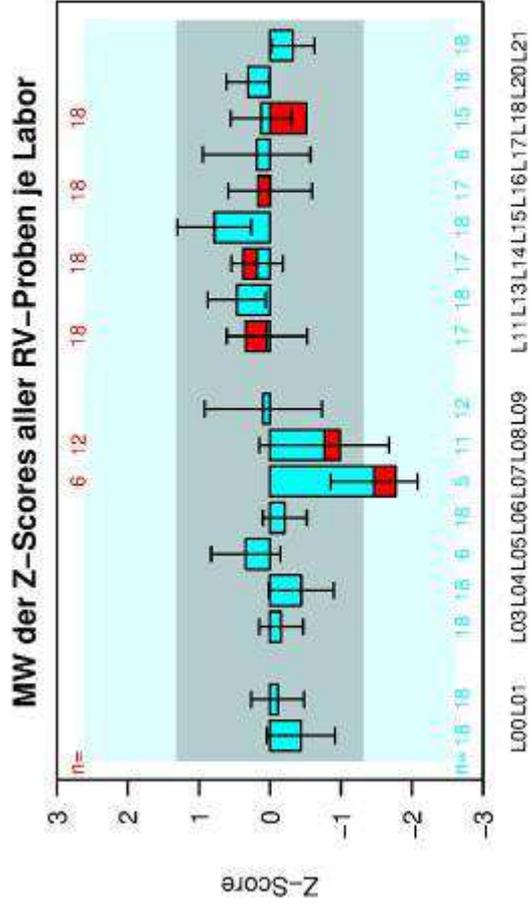
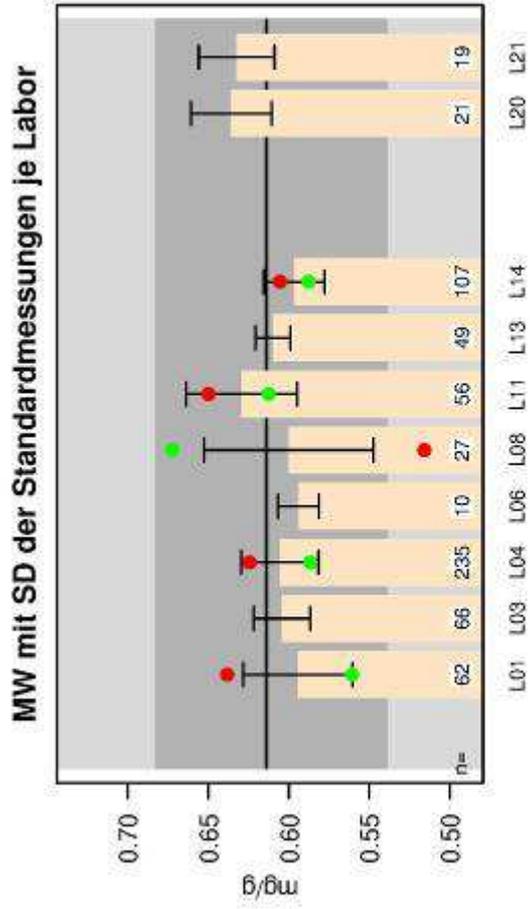
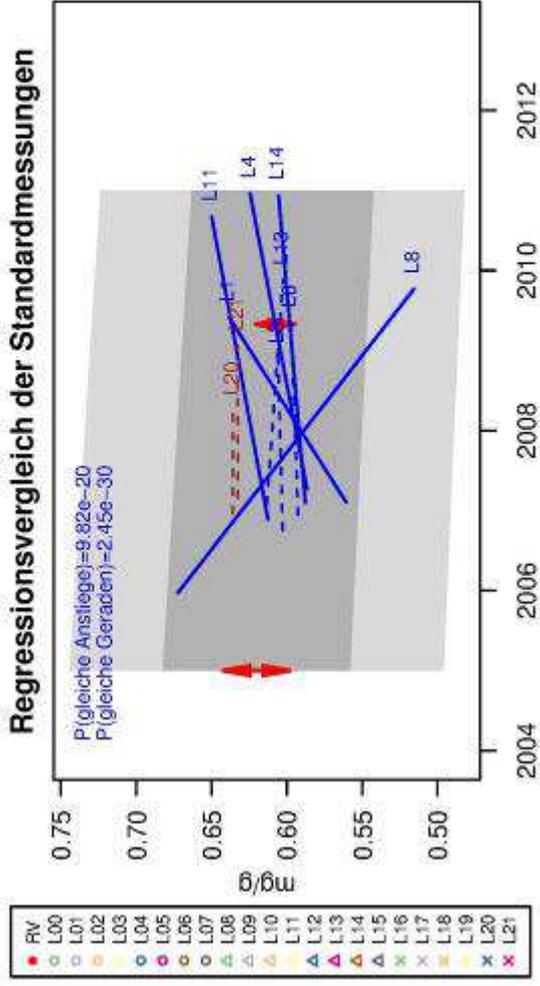
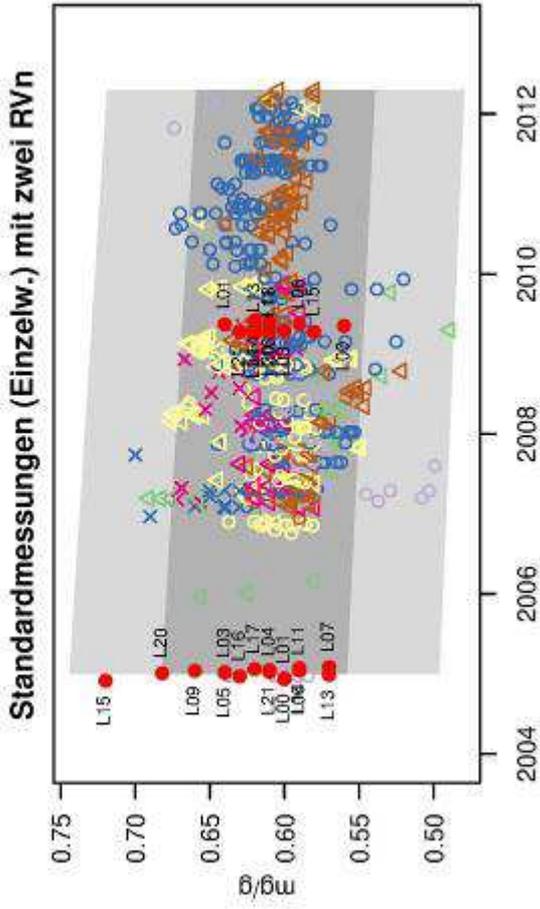
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10% (light grey box)
- 20% (dark grey box)

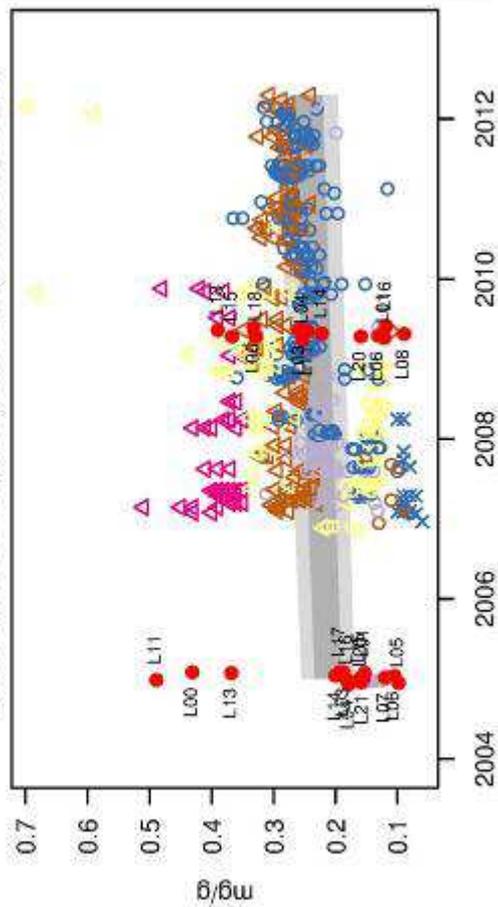
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Mn



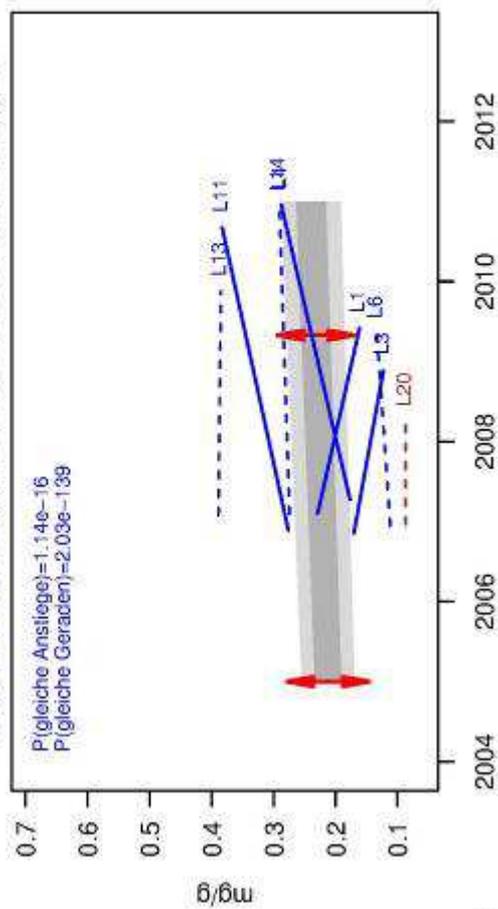
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 10% 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Na

Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn

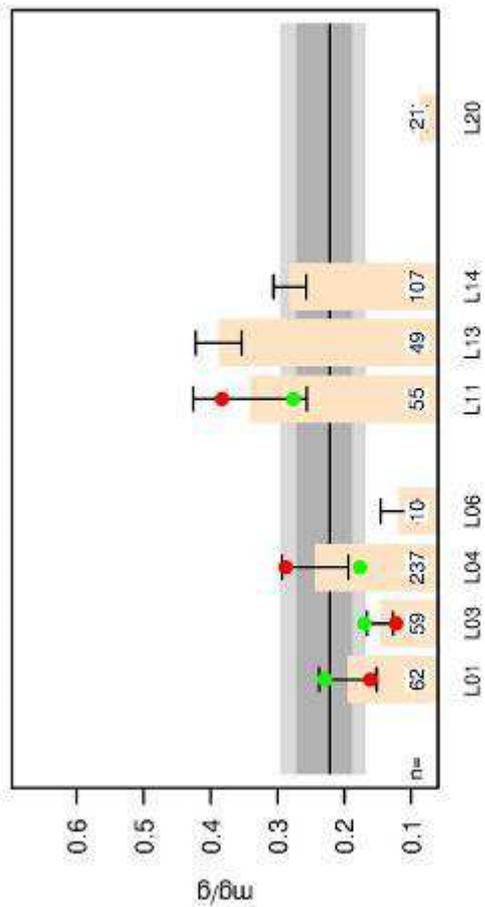


Regressionsvergleich der Standardmessungen



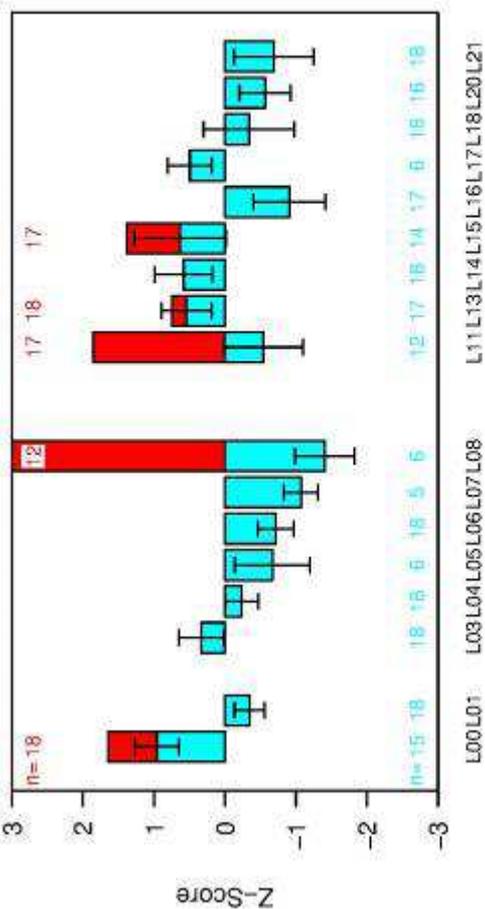
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



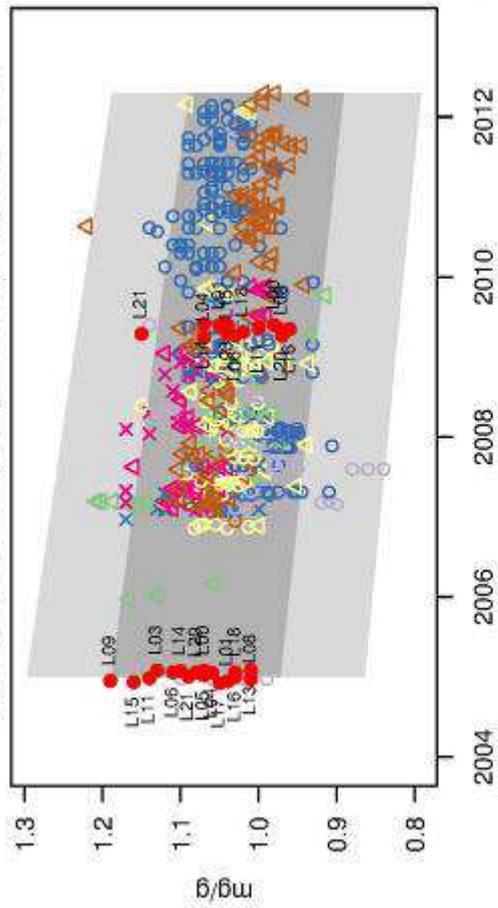
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

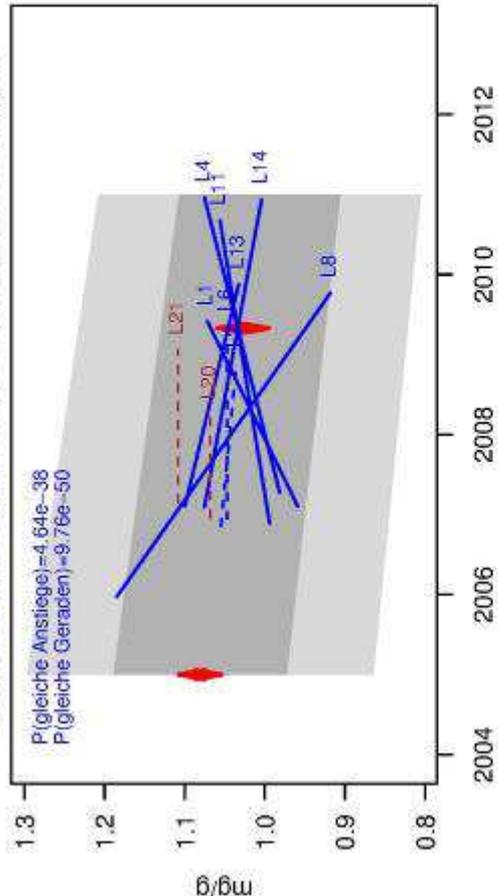


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : P

Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn

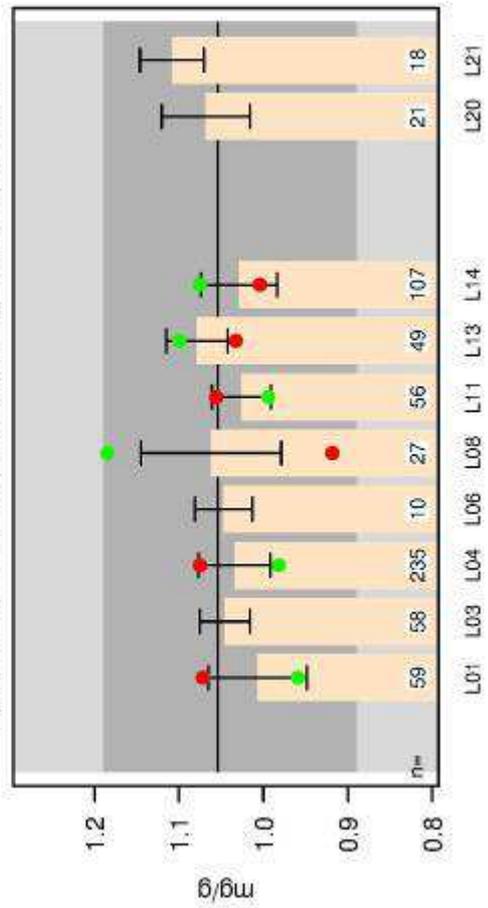


Regressionsvergleich der Standardmessungen

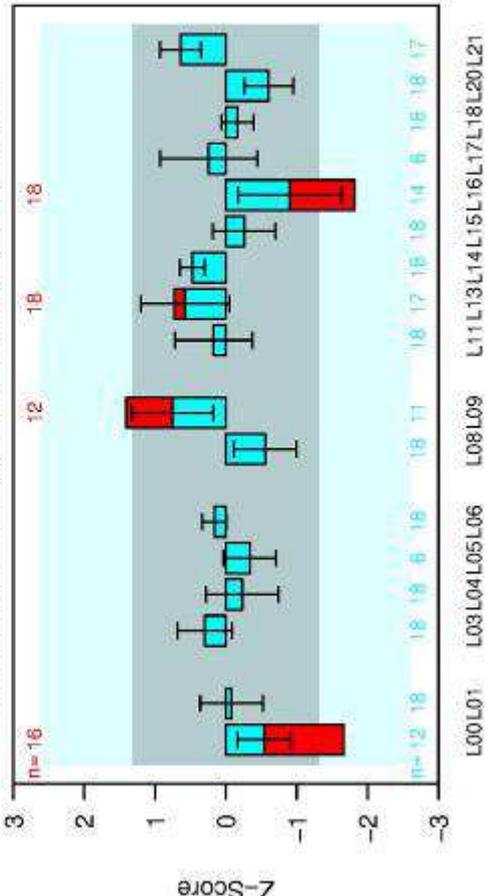


- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



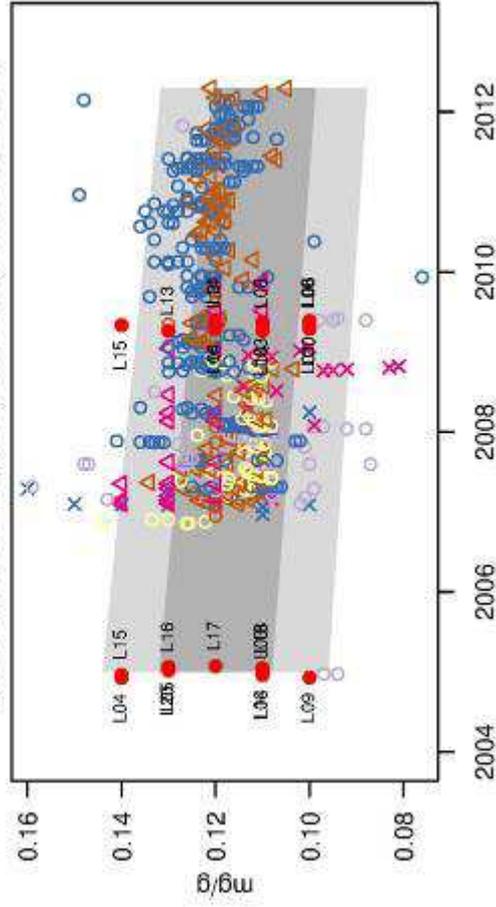
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



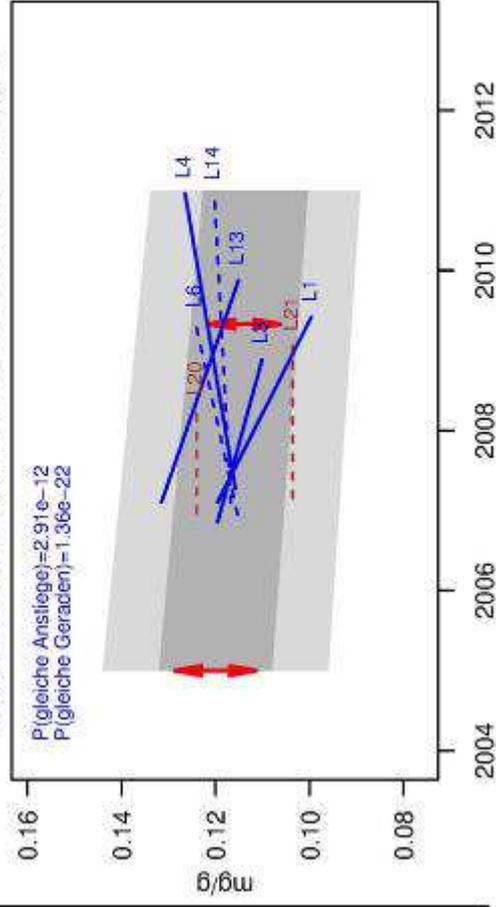
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : S

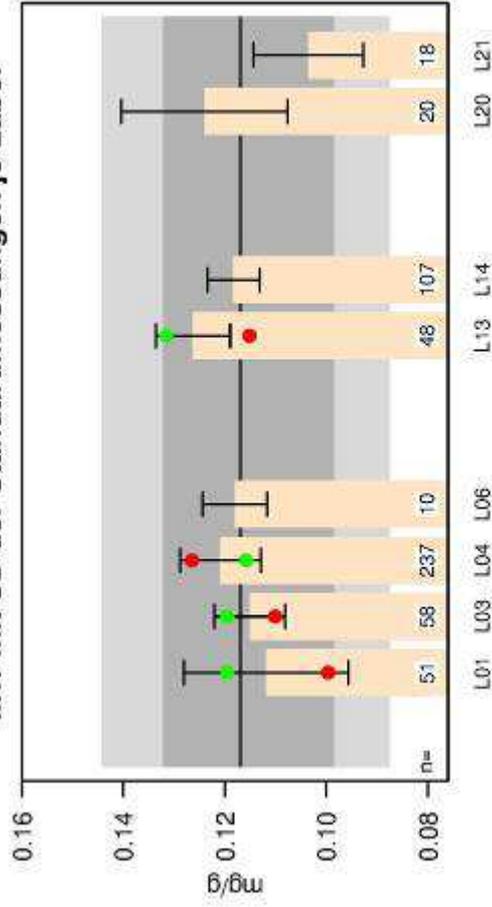
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10% (light grey box)
- 20% (dark grey box)

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

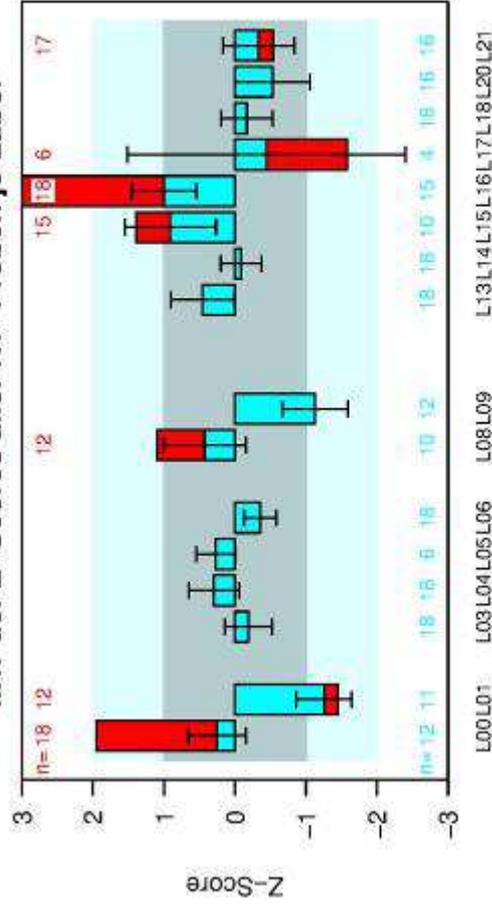


Tabelle 8a: Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse (Hauptelemente) an Böden (KW)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
KW (B) / Al	mg/g	mittel	10	8	20	nein	leichte Abnahme
KW (B) / Ca	mg/g	mittel	10	8	20	nein	leichte Abnahme
KW (B) / Fe	mg/g	hoch	10	8	20	nein	leichte Abnahme
KW (B) / K	mg/g	niedrig	7	30	60	nein	leichte Zunahme
KW (B) / Mg	mg/g	mittel	10	6	15	nein	leichte Abnahme
KW (B) / Mn	mg/g	mittel	10	6	15	nein	leichte Abnahme
KW (B) / Na	mg/g	niedrig	8	60	100	nein	leichte Zunahme
KW (B) / P	mg/g	hoch	10	6	15	nein	leichte Abnahme
KW (B) / S	mg/g	niedrig	8	8	25	nein	leichte Abnahme

Tabelle 8b: Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse (Hauptelemente) an Böden (KW) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
KW (B) / Al	L0, L15, L18			L8 (A), L4 (Z), L14 (Z)	L13 (h)		
KW (B) / Ca	L0, L15, L18			L3 (A), L8 (A)			
KW (B) / Fe	L0, L15, L18			L8 (A), L14 (Z)			
KW (B) / K	L0, L3, L8, L11, L15, L18	L20 (sn), L21 (sn), L13 (sh)	L1, L4, L6, L14, L20(>15)	L4 (Z), L14 (Z)	<u>L9 (n)!</u> A, <u>L0 (h)!</u> A, <u>L13 (h)!</u>	L13 (h)	
KW (B) / Mg	L0, L15, L18			L1 (A), L8 (A), L14 (A), L4(Z)			
KW (B) / Mn	L0, L15, L18			L8 (A), L4 (Z), L11 (Z), L14 (Z)			
KW (B) / Na	L0, L8, L15, L18, L21	L3 (sn), L6 (sn), L20 (sn), L11 (sh), L13 (sh), L14 (h)	L3, L20, L1(>20), L4(>20), L6(>20), L11(>20)	L1 (A), L3 (A), L11 (Z), L14 (Z)			
KW (B) / P	L0, L15, L18			L6 (A), L8 (A), L13 (A), L14 (A), L1 (Z), L4 (Z), L11 (Z)			
KW (B) / S	L0, L8, L11, L15, L18		L1, L20, L21	L1 (A), L3 (A), L13 (A), L4 (Z)	<u>L1 (n)!</u> A, <u>L9 (n)!</u> , L16 (h)A		

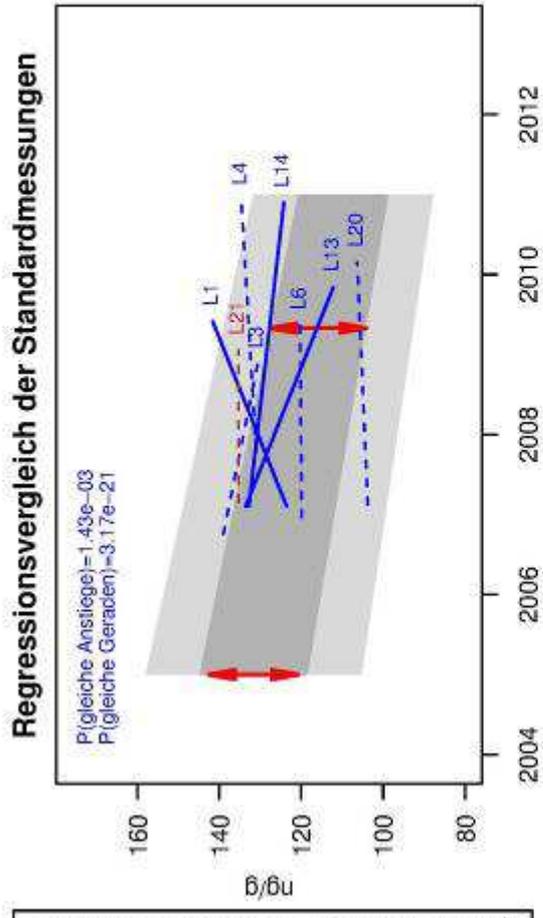
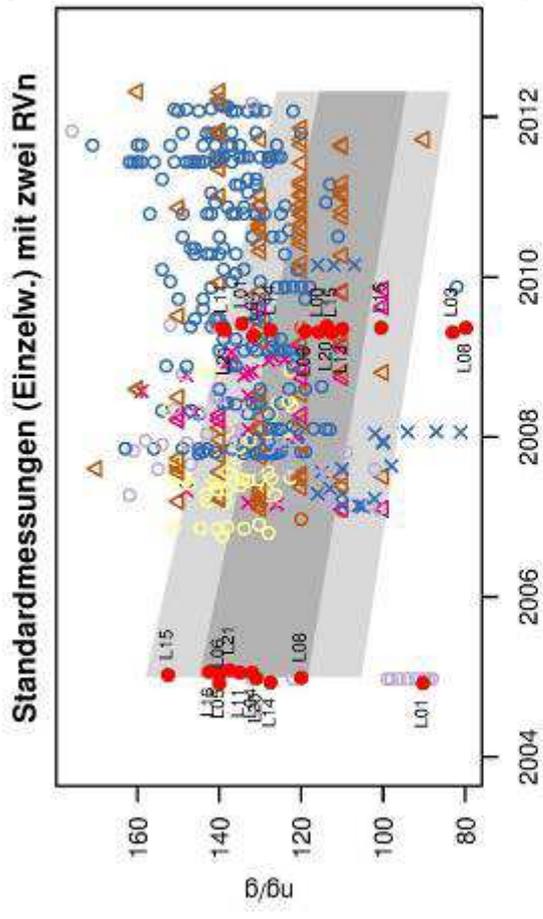
7.2.5.2 Schwermetalle

Die laborinternen relativen Standardabweichungen der Schwermetallmessungen in Königswasseraufschlüssen von Böden liegen in der Regel unter 10 %; nur bei Cu und Cd liegen sie bei einigen Laboren etwas höher.

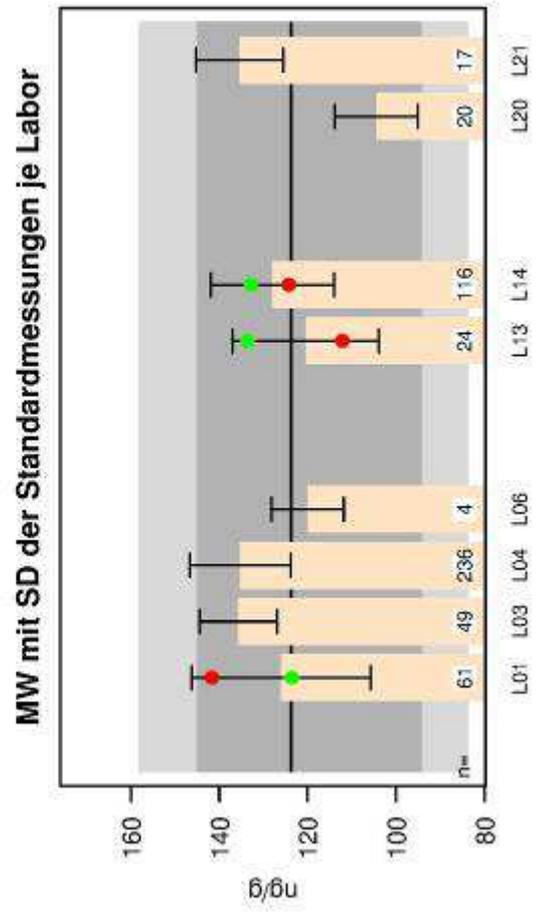
Die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen liegen für alle Elemente unter +/- 10 %; nur Labor 21 findet für Cr und Ni um etwas über 10 % höhere Werte. Auch bei den Ringversuchen gibt es sehr wenige Auffälligkeiten. Nur Labor 3 findet für Cd und Ni im Mittel um die 10 % niedrigere Werte. Bei Labor 8 gibt es für Pb einen unerklärlichen starken zeitlichen Trend bei den Standardmessungen.

Damit kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse der Schwermetallmessungen in Königswasseraufschlüssen im Rahmen von +/- 10 % bei der BZE II mit ganz wenigen Ausnahmen gut miteinander verglichen werden können.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Cd

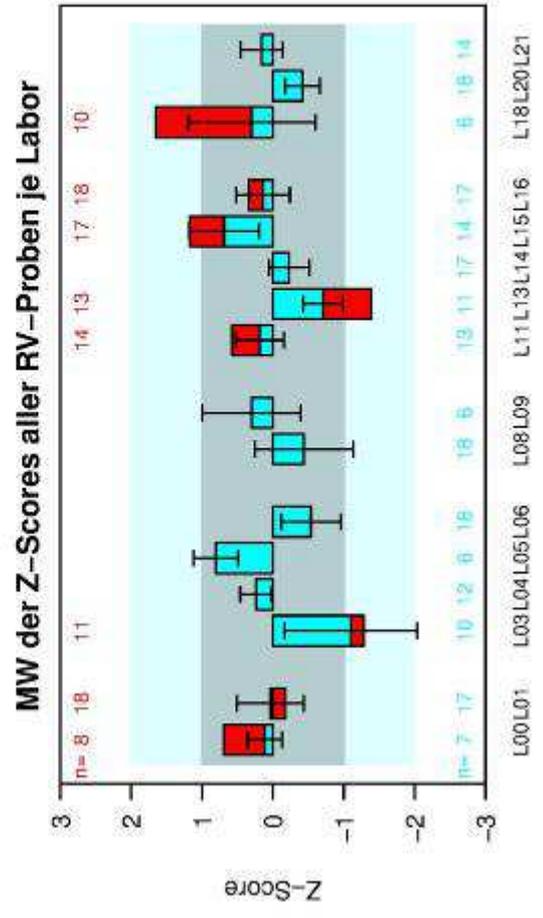


- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21



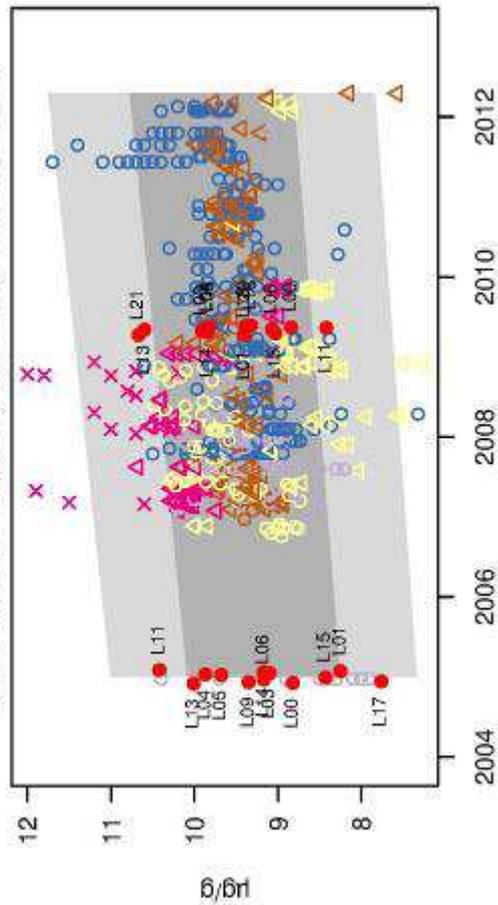
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10%
- 20%

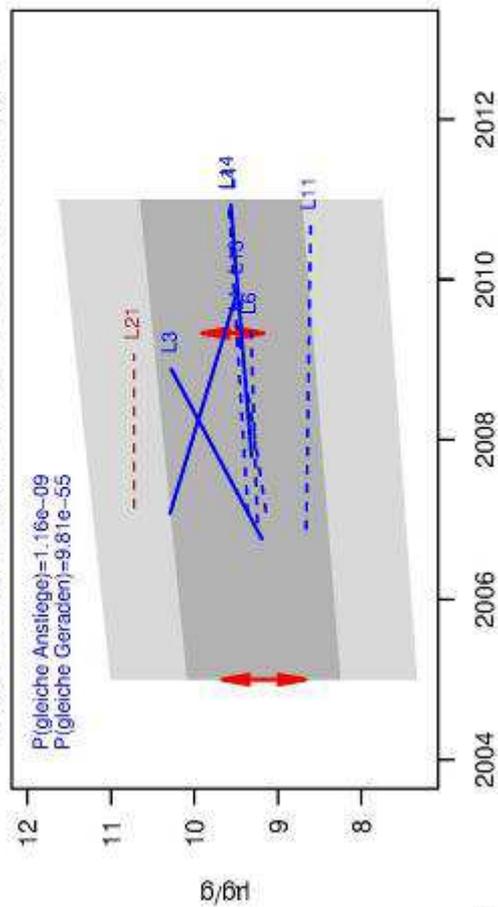


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Co

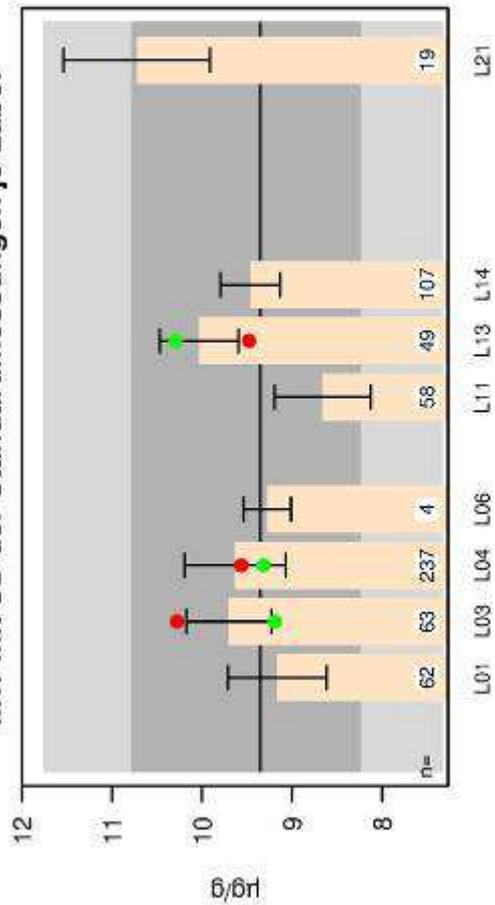
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



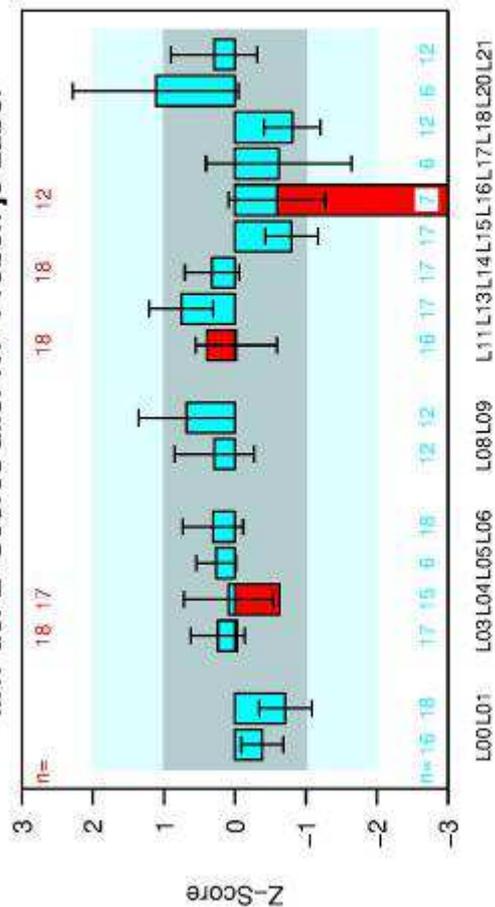
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

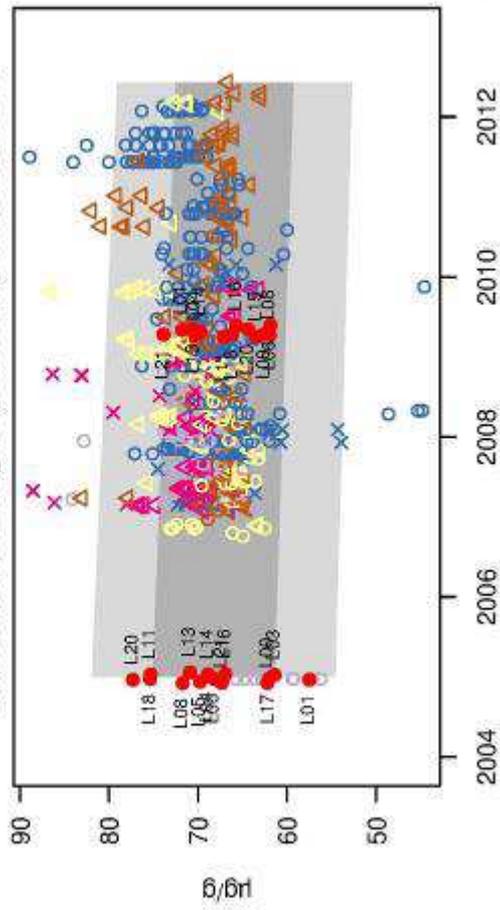


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

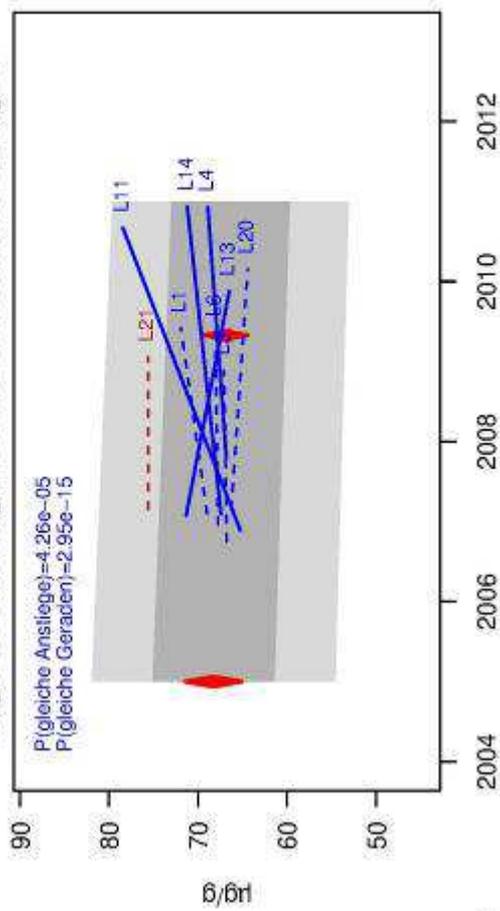


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Cr

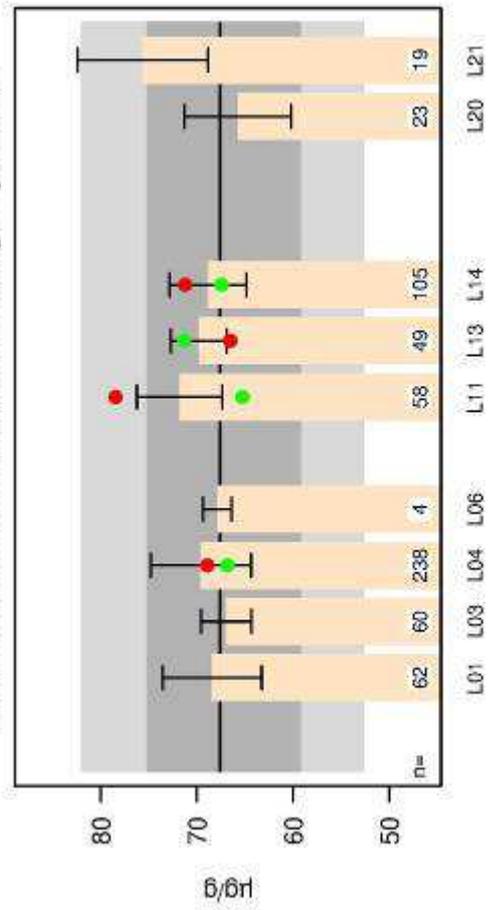
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



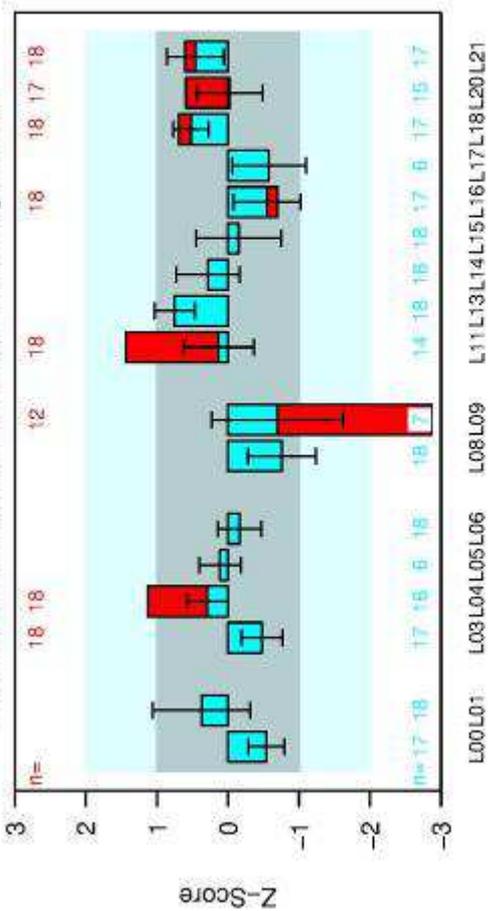
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



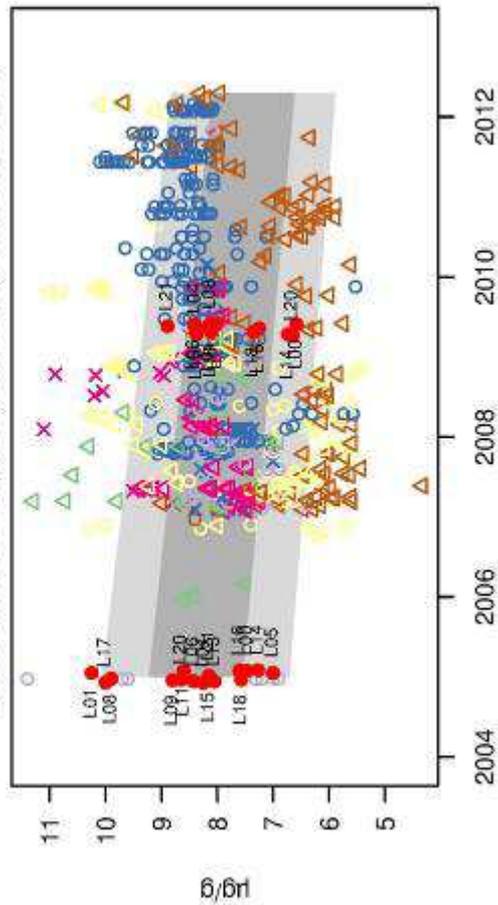
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



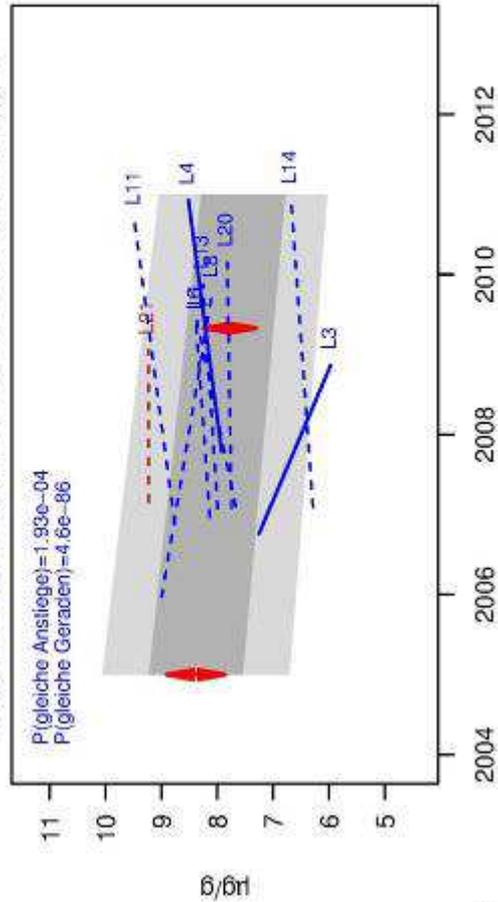
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Cu

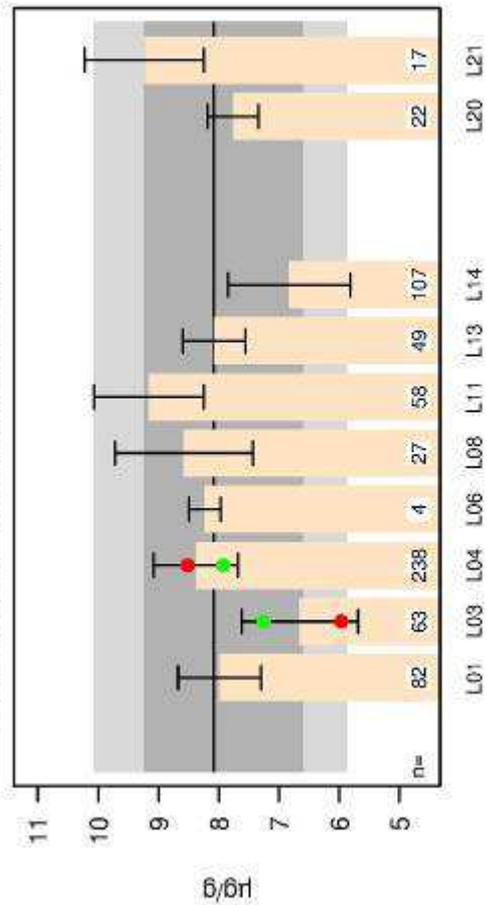
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



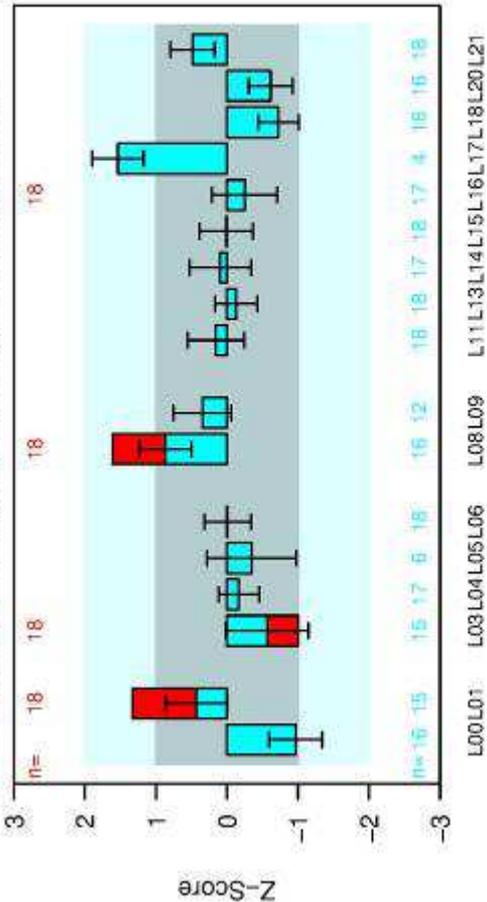
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



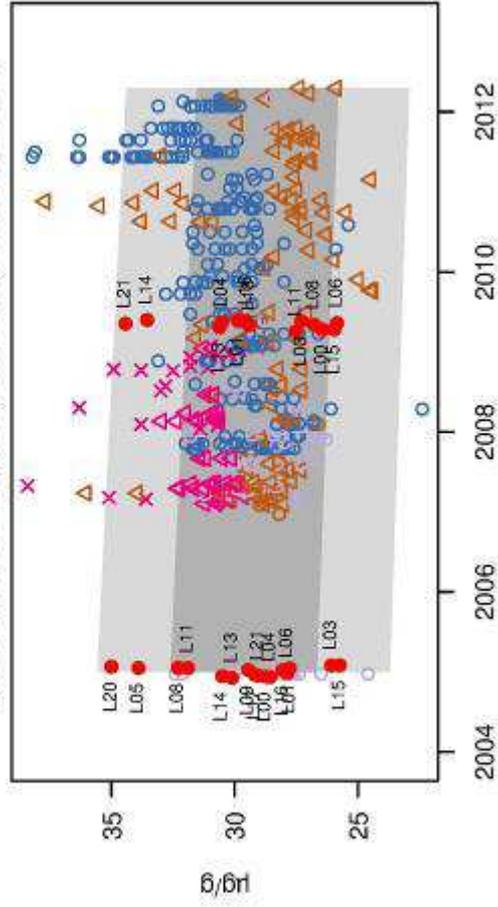
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



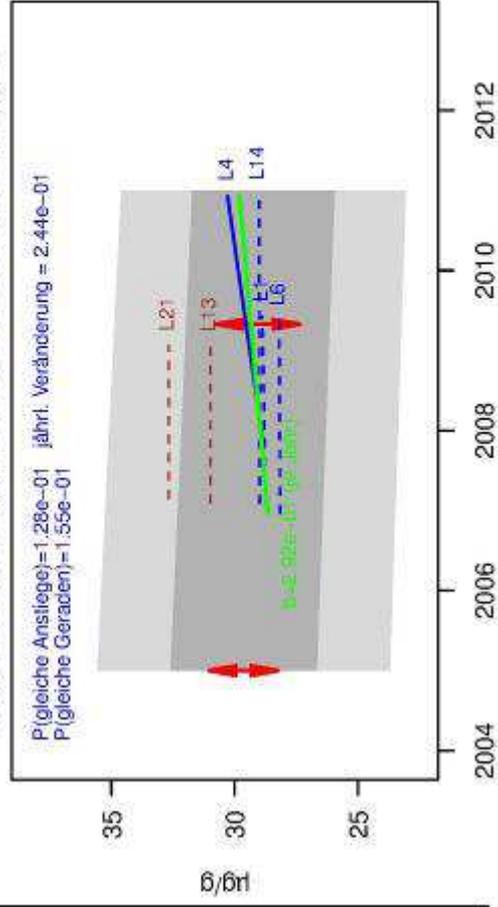
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Ni

Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn

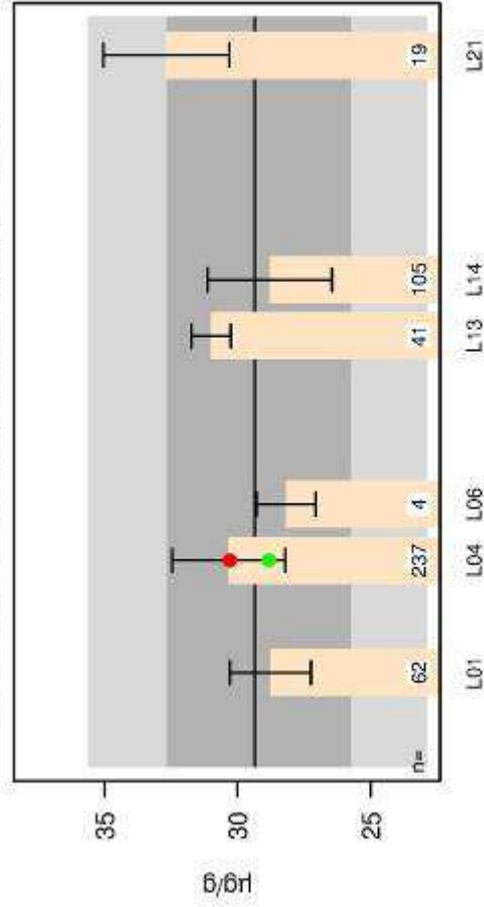


Regressionsvergleich der Standardmessungen



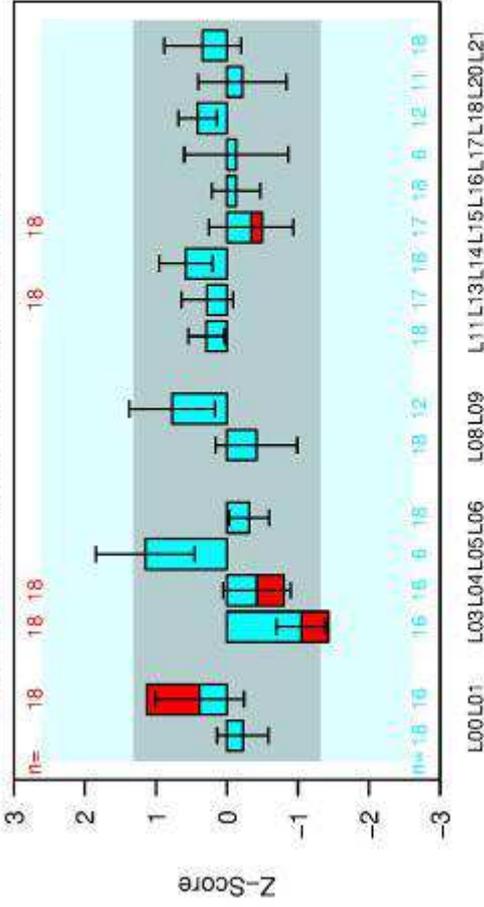
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



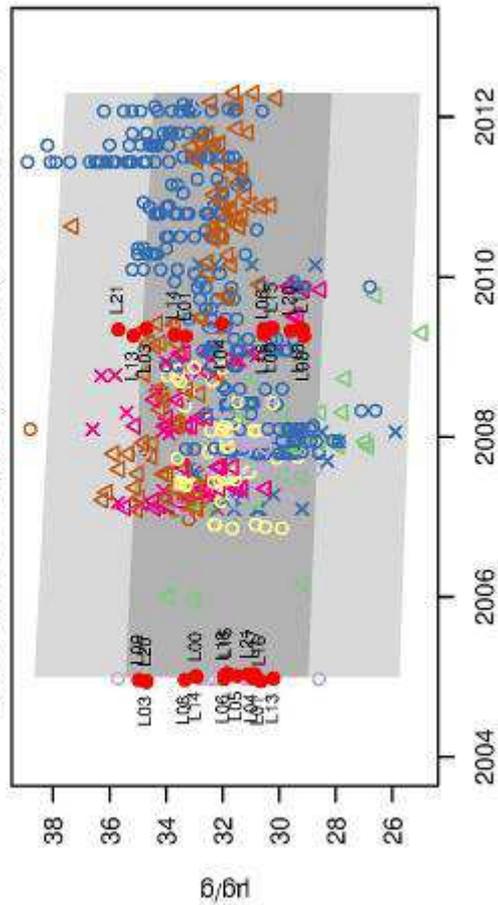
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

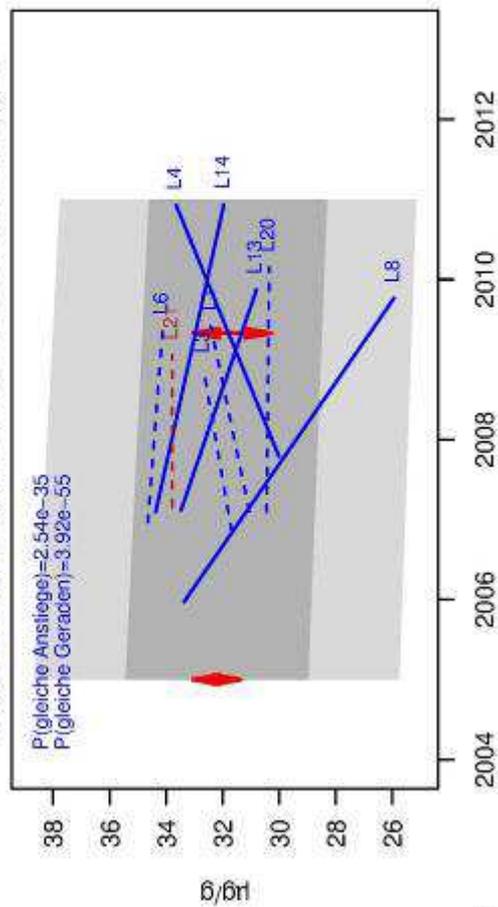


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Pb

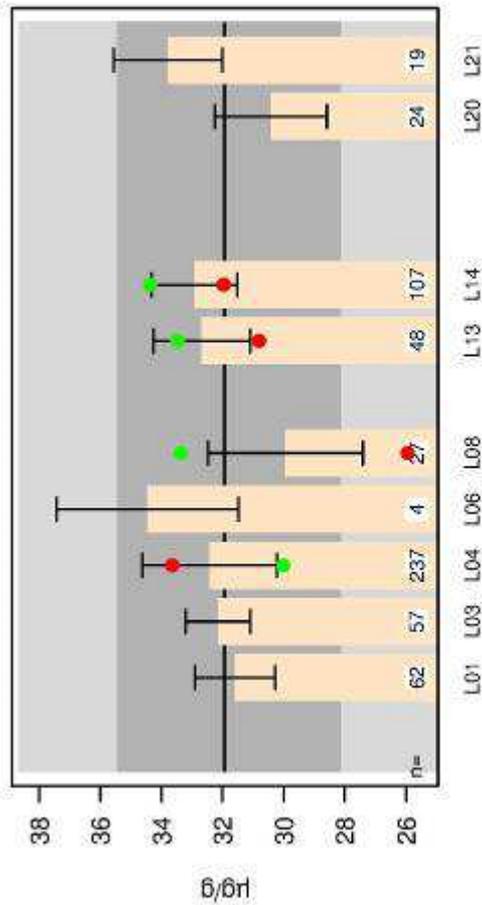
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



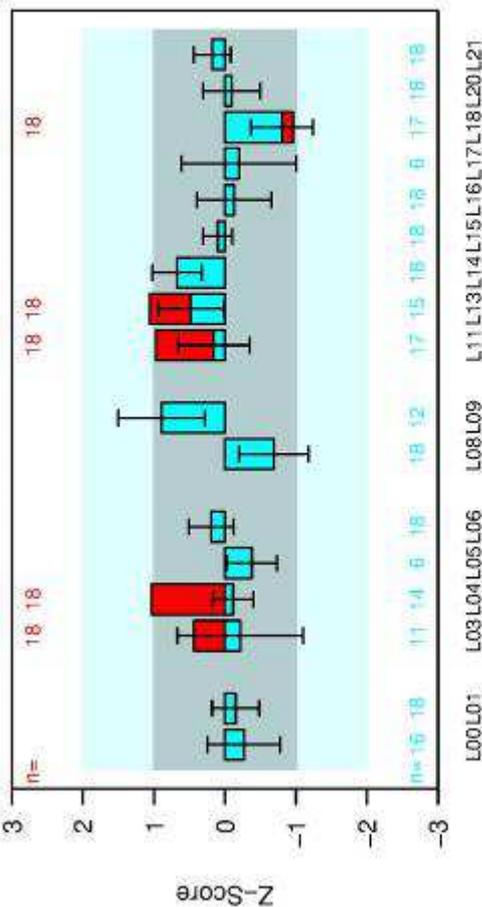
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



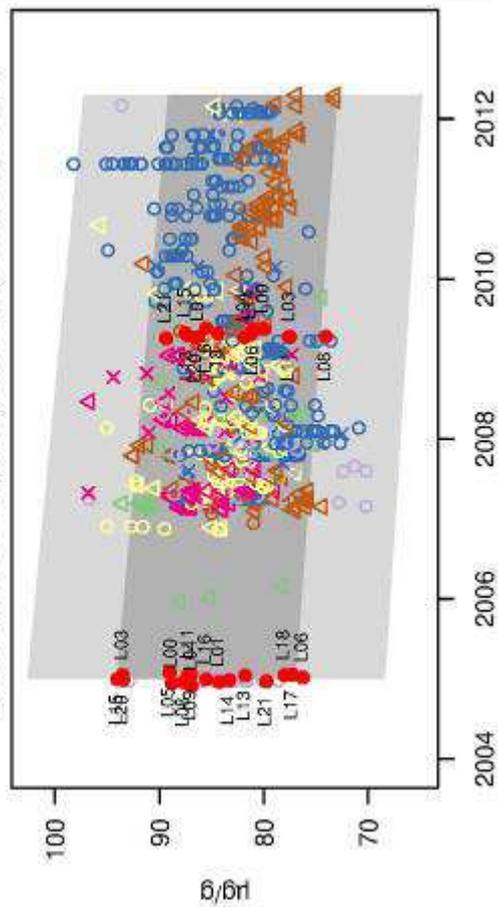
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



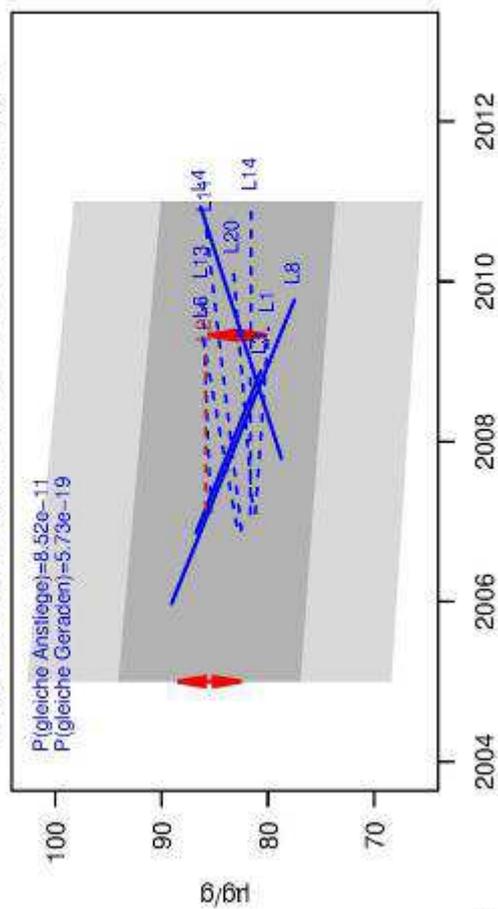
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B), Parameter : Zn

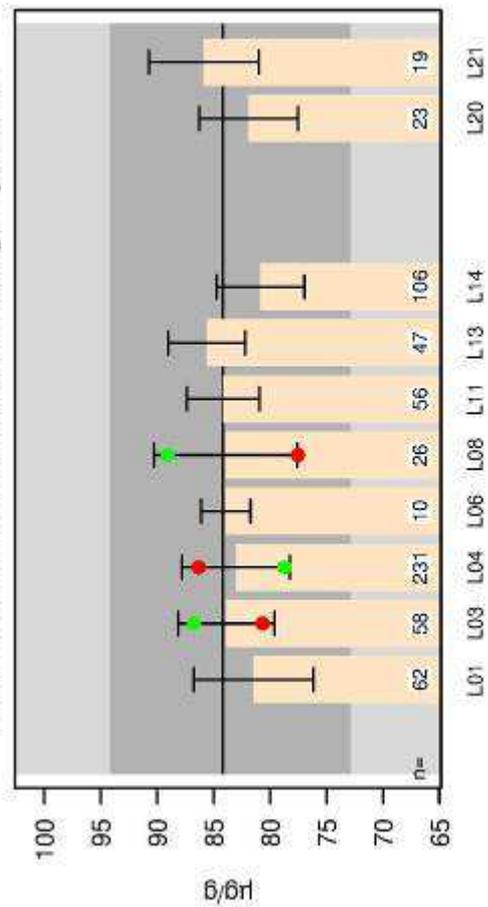
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



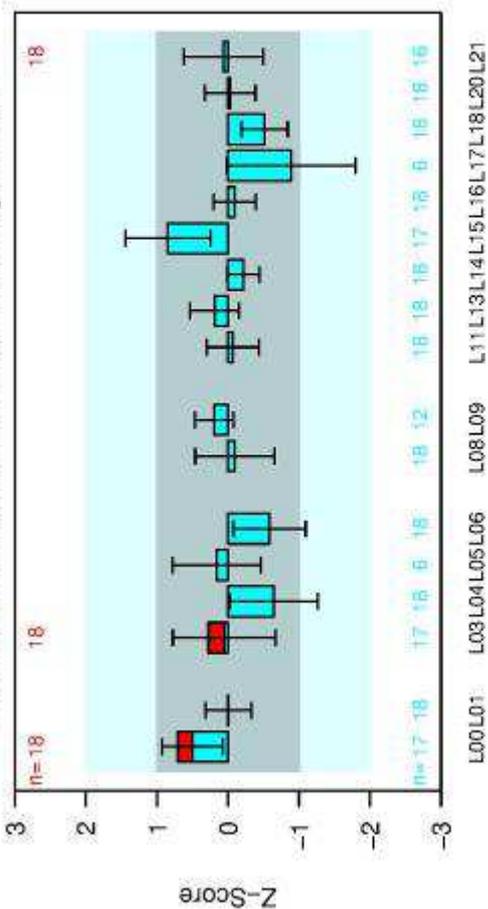
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Tabelle 9a: Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse (Schwermetalle) von Böden (KW)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
KW (B) / Cd	ng/g	niedrig	8	10	40	nein	leichte Abnahme
KW (B) / Co	µg/g	mittel	8	10	20	nein	leicht Zunahme
KW (B) / Cr	µg/g	hoch	9	10	30	nein	leichte Abnahme
KW (B) / Cu	µg/g	niedrig	10	10	35	nein	leichte Abnahme
KW (B) / Ni	µg/g	mittel	6	10	25	ja (Z)	leichte Abnahme
KW (B) / Pb	µg/g	niedrig	9	8	20	nein	leichte Abnahme
KW (B) / Zn	µg/g	mittel	10	6	15	nein	leichte Abnahme

Tabelle 9b: Bewertung der Ergebnisse der Königwasseraufschlüsse (Schwermetalle) von Böden (KW) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb der Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
KW (B) / Cd	L0, L8, L11, L15, L18		L13, L14, L1(>15)	L13 (A), L14 (A), L1 (Z)	L3 (n)A		
KW (B) / Co	L0, L8, L15, L18, L20			L13 (A), L3 (Z), L4 (Z)			
KW (B) / Cr	L0, L8, L15, L18	L21 (h)		L13 (A), L4 (Z), L11 (Z), L14 (Z)			
KW (B) / Cu	L0, L15, L18		L3, L8, L14, L21	L3 (A), L4 (Z)			
KW (B) / Ni	L0, L3, L8, L11, L15, L18, L20	L21 (h)		L4 (Z)	L3 (n)A		
KW (B) / Pb	L0, L11, L15, L18			L8 (A), L13 (A), L14 (A), L4 (Z)			
KW (B) / Zn	L0, L15, L18			L3 (A), L8 (A), L4 (Z)			

7.2.6 Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse von Humus (KW)

7.2.6.1 Hauptelemente

Die laborinternen relativen Standardabweichungen der Hauptelementbestimmungen in Königswasseraufschlüssen von Humus liegen mit Ausnahme von Na durchweg unter 10 % (Tabelle 3, Abschnitt 7.1).

Im Einzelnen ergibt sich für die Elemente folgendes Bild:

Bei Al fallen Labor 11 mit mehr als 40 % und Labor 15 mit mehr als 20 % nach oben abweichenden Mittelwerten der Standardmessungen auf. Dies wird für Labor 15 auch bei den Ringversuchsergebnissen bestätigt. Labor 8 und 20 finden im Mittel etwa 15 % niedrigere Ergebnisse bei den Ringversuchen. Für beide Labore liegen leider keine Standardmessergebnisse vor, obwohl sie BZE II-Daten geliefert haben.

Bei Ca fällt wieder Labor 15 sowohl bei den Standardmessungen als auch bei den Ringversuchen mit im Mittel 15 – 20 % höheren Werten auf. Ansonsten liegen die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen unter +/- 10 %. Die Labore 1 und 8 finden im Mittel etwa 10 - 15 % niedrigere Ergebnisse bei den Ringversuchen. Für beide Labore liegen leider keine Standardmessergebnisse vor, obwohl sie im Rahmen der BZE II Daten geliefert haben.

Bei Fe liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen und der Mittelwerte der Z-Scores der Ringversuche unter +/- 10 %. Wieder fällt nur Labor 15 mit deutlich höheren Werten (15 bis 20 %) sowohl bei den Standardmessungen als auch bei den Ringversuchen auf.

Bei K sind die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen und der Mittelwerte der Z-Scores der Ringversuche mit mehr als +/- 20 % höher als für die übrigen Elemente. Die Labore 6 und 15 finden bei den Standardmessungen um 15 bis 25 % höhere Werte. Dieser Trend bestätigt sich im schwächeren Umfang auch bei den Ringversuchen. Allerdings fallen hier die Labore 2 mit im Mittel 30 % höheren und die Labore 8, 16 und 20 mit im Mittel 20 bis 30 % niedrigeren Werten auf. Für alle 3 Labore liegen leider keine Standardmessergebnisse vor. Labor 16 hat jedoch keine BZE II-Daten geliefert.

Bei Mg liegt die Variation im Rahmen von +/- 10 % bei den Mittelwerten der Standardmessungen; bei den Mittelwerten der Z-Scores der Ringversuche ist sie nur unwesentlich größer. Labor 11 findet bei den Standardmessungen etwas über 10 % höhere Werte; dieser Trend wird allerdings bei den Ringversuchen nicht bestätigt. Labor 15 hat sowohl bei den Standardmessungen als auch bei den Ringversuchen um 10 bis 15 % höhere Ergebnisse. Bei Labor 8 liegen die Ringversuchsergebnisse um im Mittel etwas über 10 % niedriger als bei den übrigen Laboren. Für dies Labor liegen keine Standardmessergebnisse vor.

Für Mn ergibt sich ein sehr ähnliches Bild: die Mittelwerte der Standardmessungen variieren um +/- 10 %. Dies gilt auch für die Ringversuche. Auffällig ist wieder Labor 15 mit fast 15 % höheren Werten sowohl bei den Standardmessungen als auch im Mittel bei den Ringversuchen. Die Labore 0 und 8 finden bei den Ringversuchen eher zu niedrige Werte, allerdings noch im Rahmen von 10 %.

Bei Na gibt es sehr große Streuungen. So wie auch schon bei den Königswasseraufschlüssen von Böden ist hier eine vergleichende Auswertung der BZE II – Daten nicht möglich.

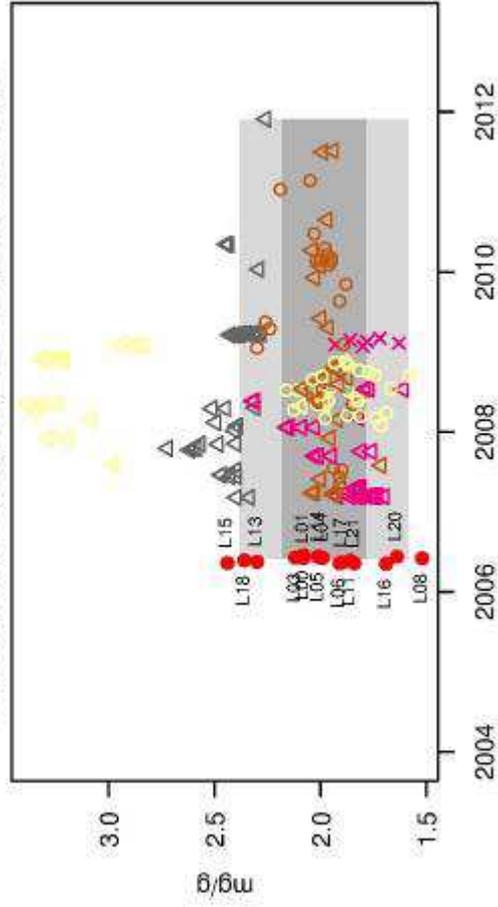
Für P und S liegen die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen unter +/- 10 %; kein Labor fällt aus diesem Rahmen. Bei den Ringversuchen fallen Labor 1, 11 und 14 mit tendenziell um 10 % niedrigeren Werten bei P und ebenfalls Labor 1 und 14 mit tendenziell um 15 % niedrigeren Werten bei S auf. Außerdem finden die Labore 2 und 9 um 10 % höhere Werte bei S. Erneut hat Labor 15 für beide Elemente sowohl bei den Standardmessungen als auch bei den Ringversuchen die höchsten Werte. Die Abweichungen liegen hier allerdings mit etwa 10 % nicht so hoch wie bei einigen anderen Elementen im Königswasseraufschluss von Humusproben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass auch bei Humusproben der Königswasseraufschluss zu recht gut vergleichbaren Ergebnissen bei der BZE II führt. Die Ergebnisse sind für die meisten Elemente im Rahmen einer Variation von 10 bis 15 % vergleichbar. Bei Al und K liegen die Variationen mit gut 20 % etwas höher als bei den übrigen Elementen. Na ist auf Grund der hohen Streuungen und Abweichungen nicht auszuwerten.

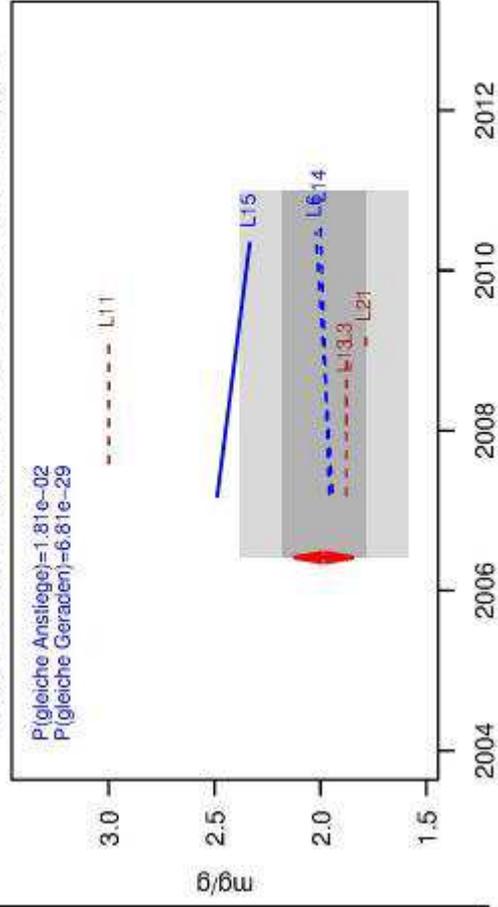
Allerdings ist auffällig, dass Labor 15 für fast alle Parameter zwischen 10 und 20 % höhere Werte bei Standardmessungen und im Mittel bei den Ringversuchen findet. Verwunderlich ist, dass dieser generelle Trend für Labor 15 nicht in ähnlicher Weise bei den Bodenaufschlüssen feststellbar ist.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : AI

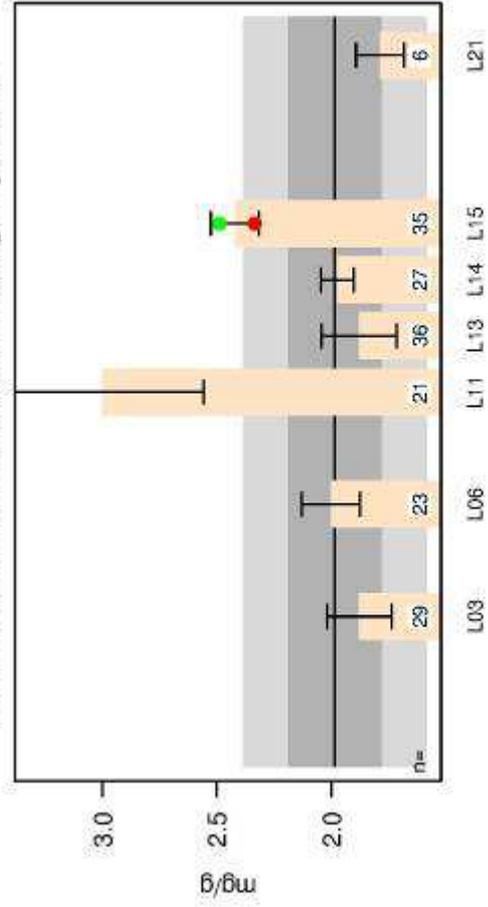
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



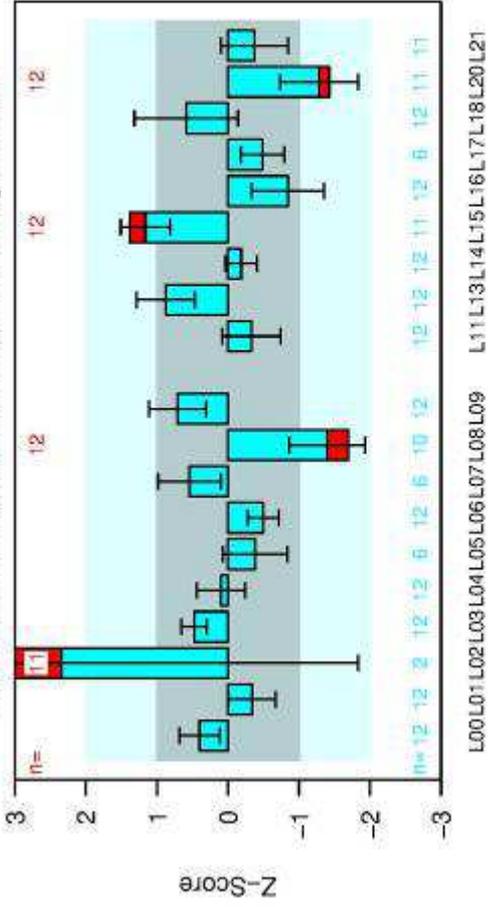
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



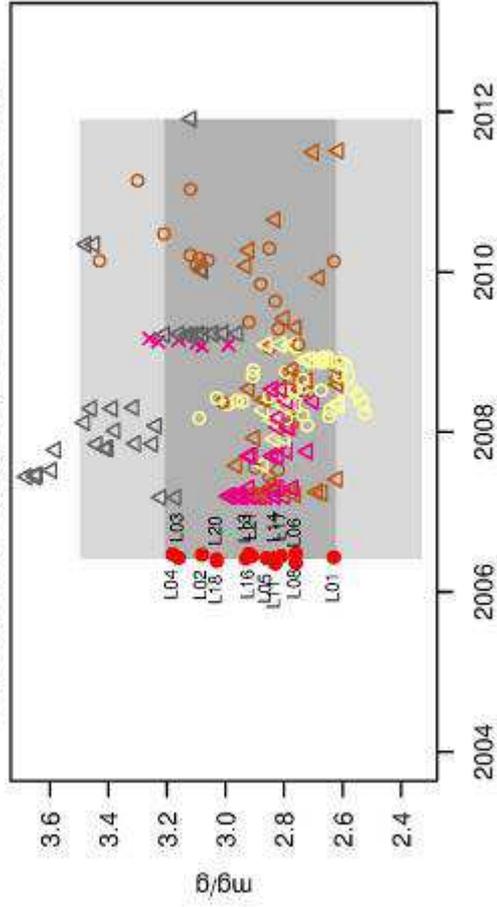
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



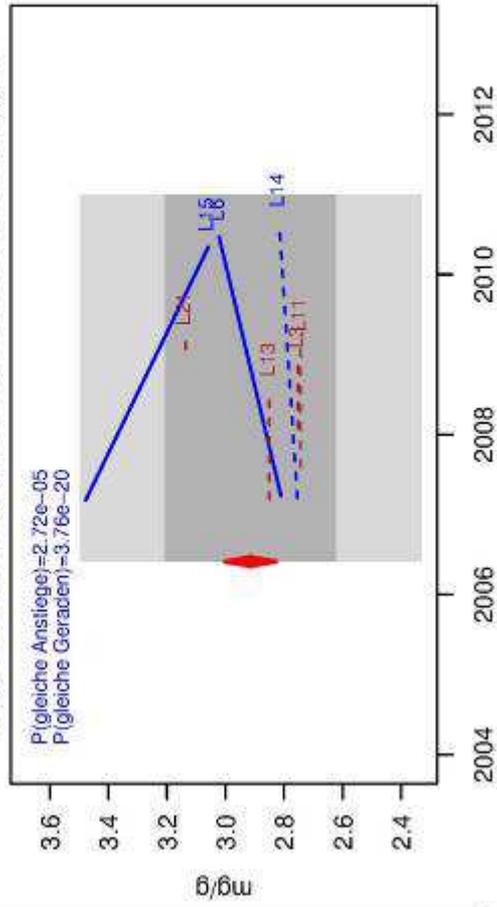
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Ca

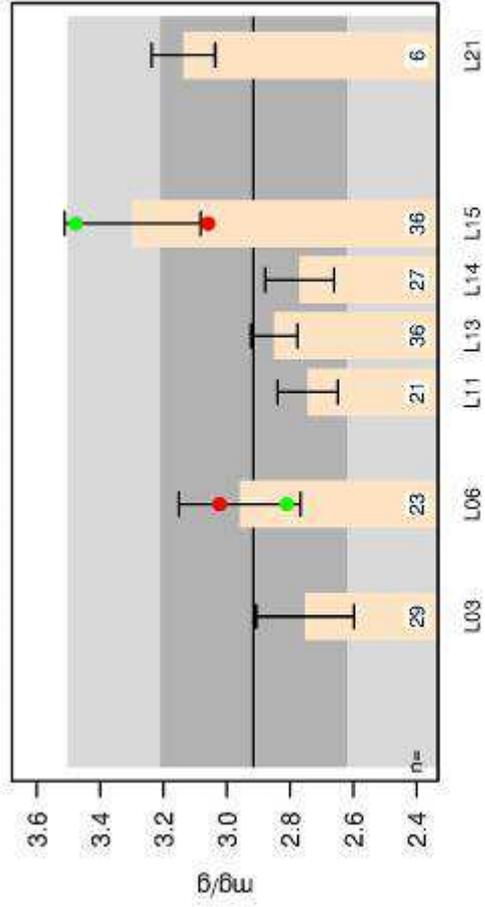
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



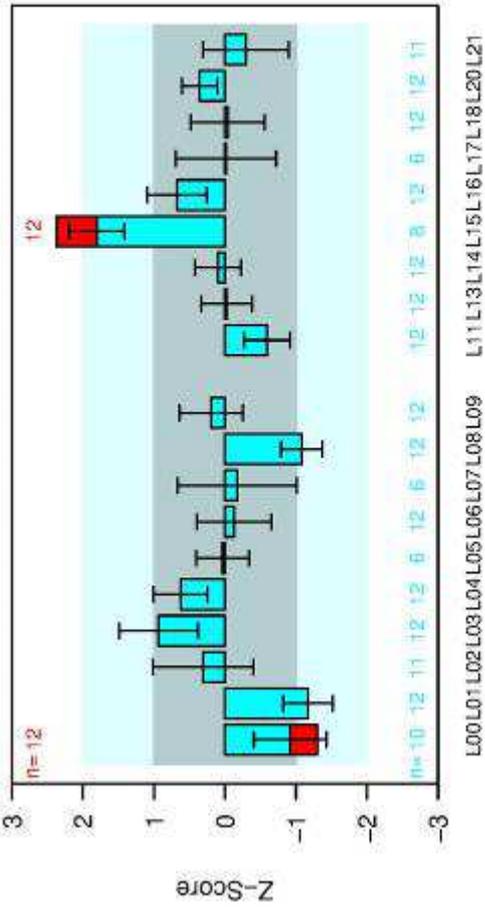
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



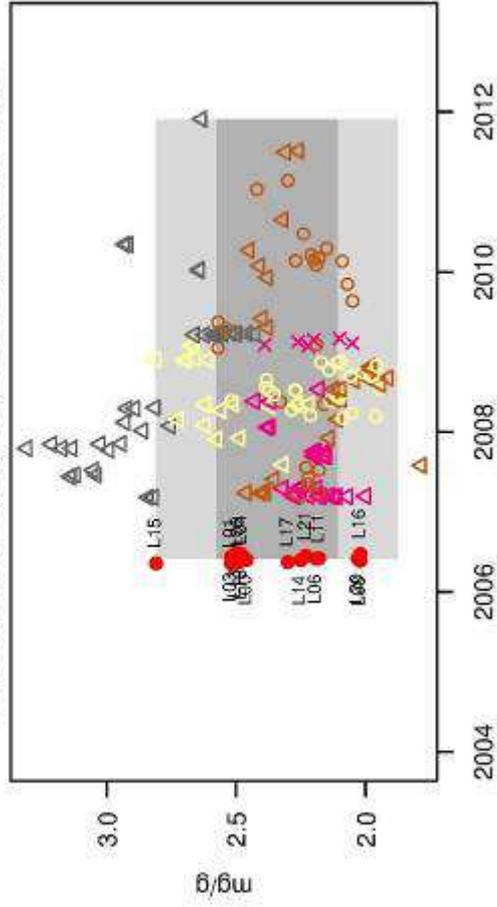
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



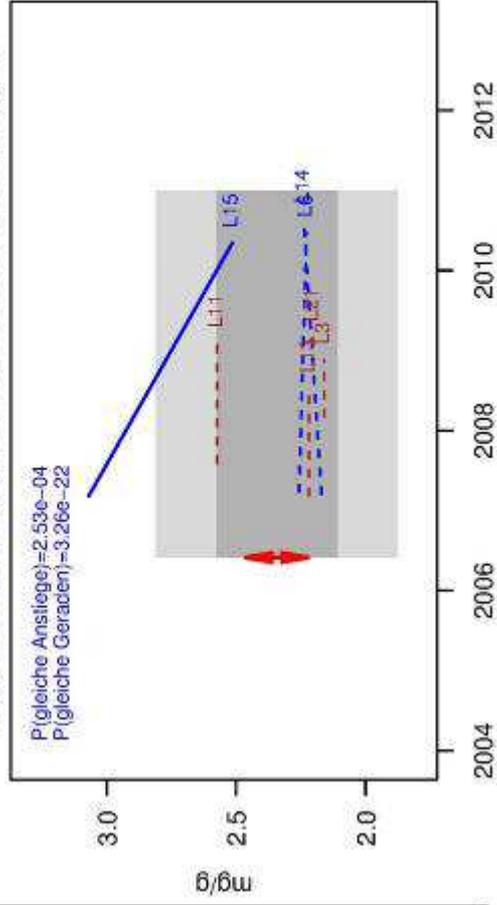
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Fe

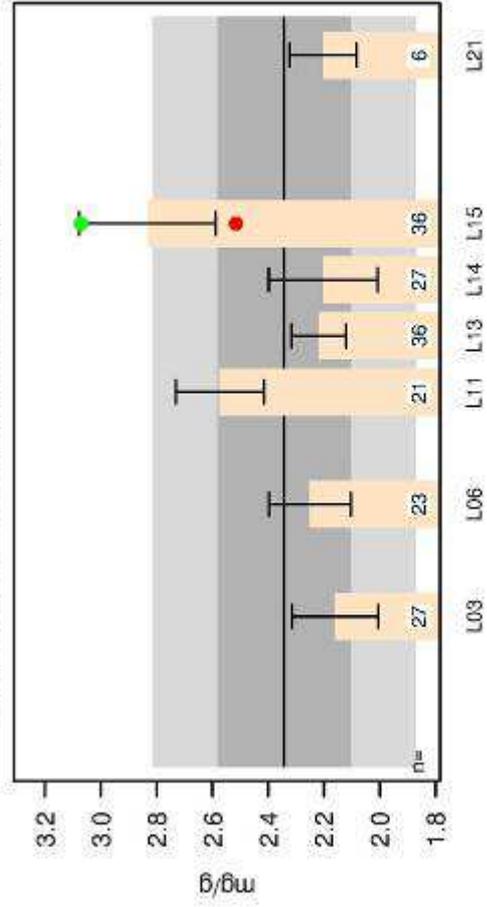
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



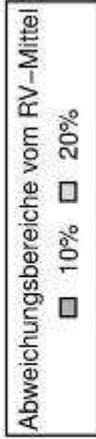
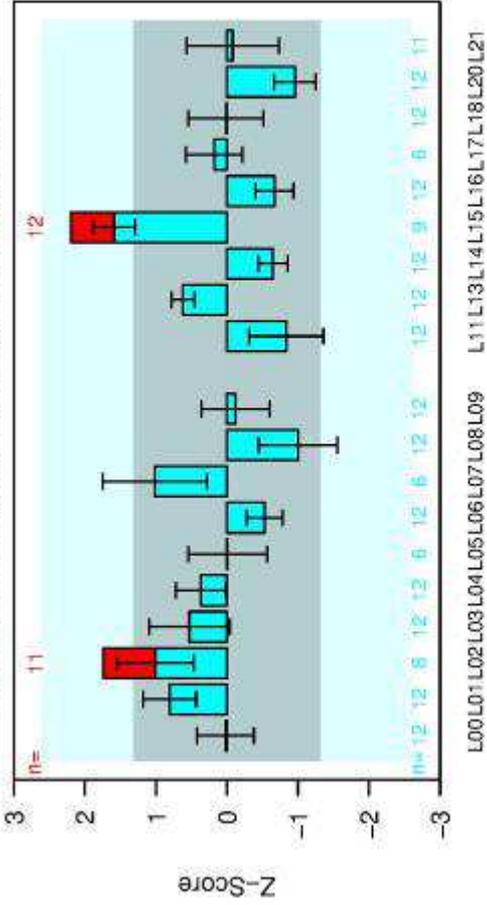
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

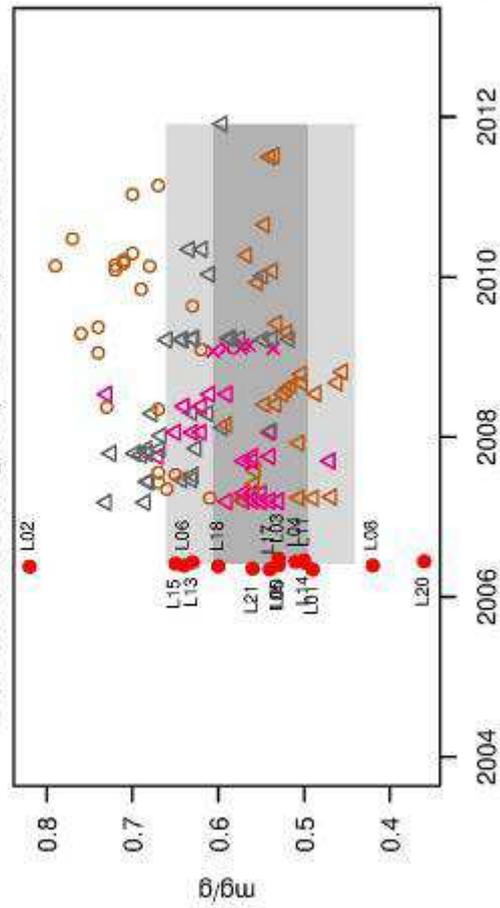


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

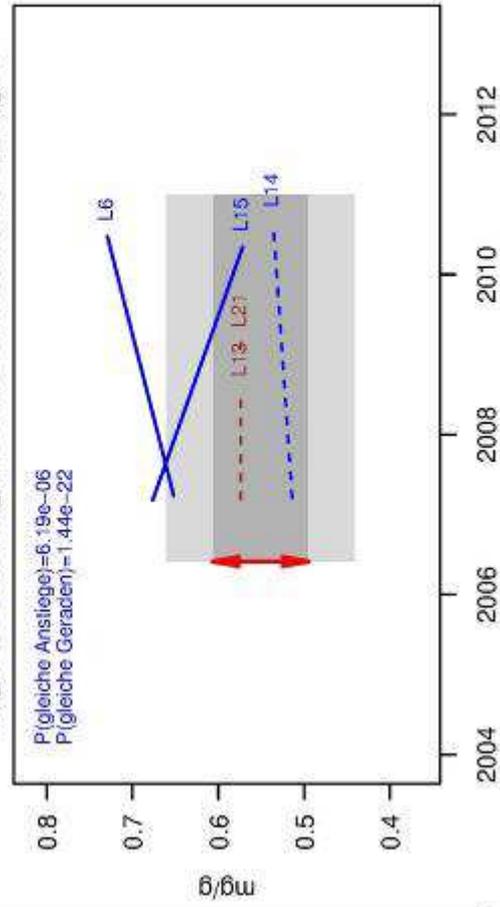


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : K

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

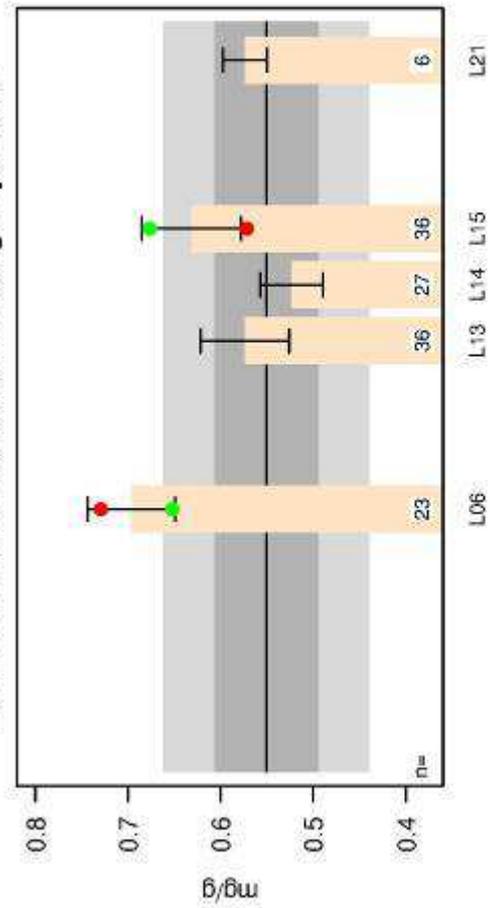


Regressionsvergleich der Standardmessungen



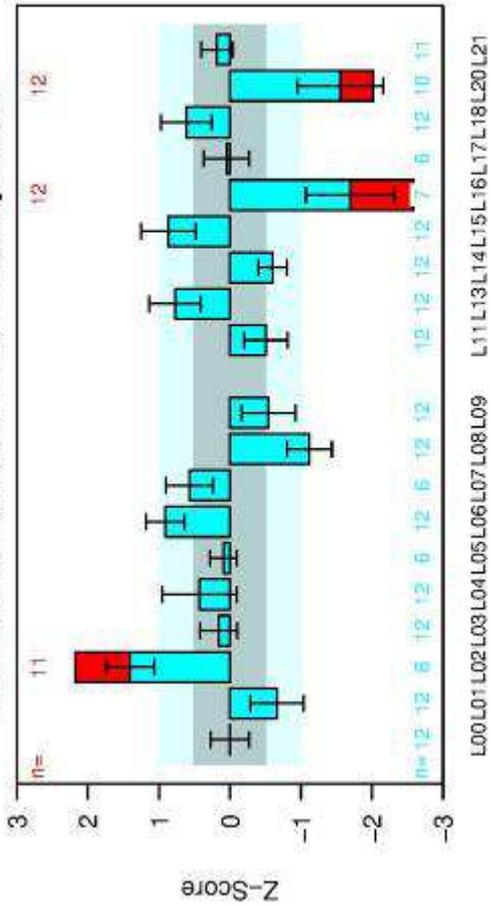
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



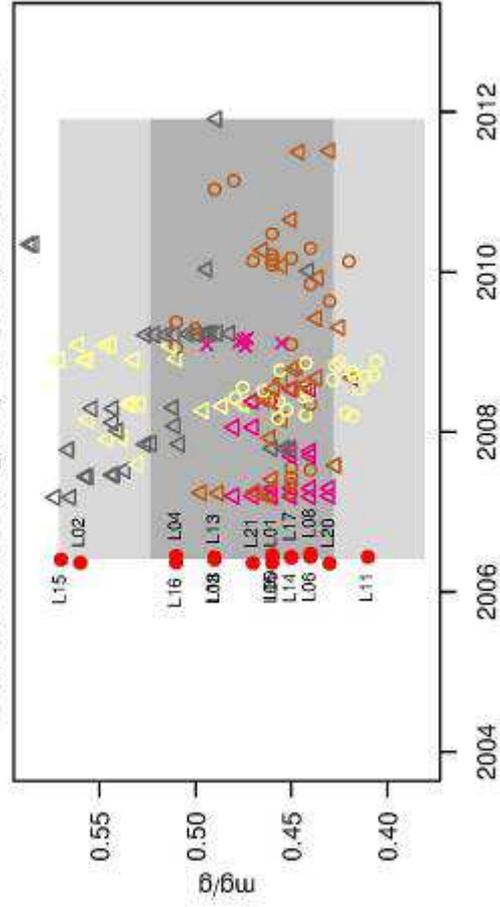
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

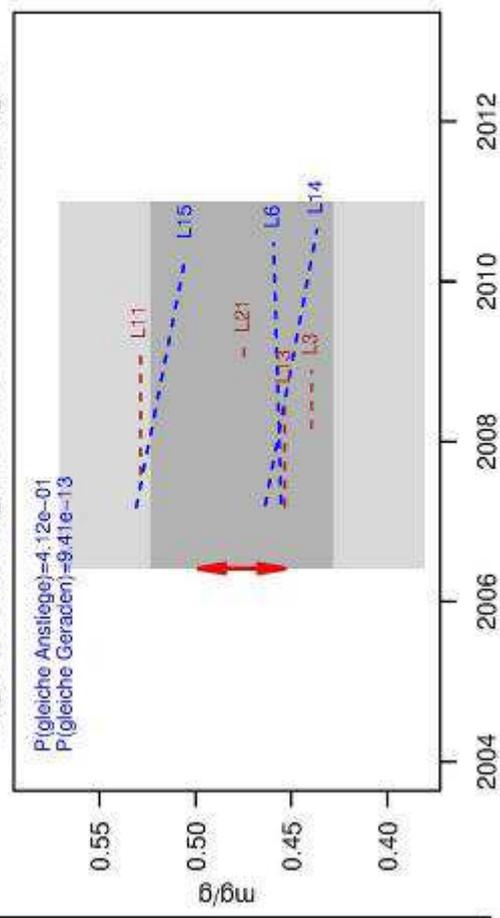


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Mg

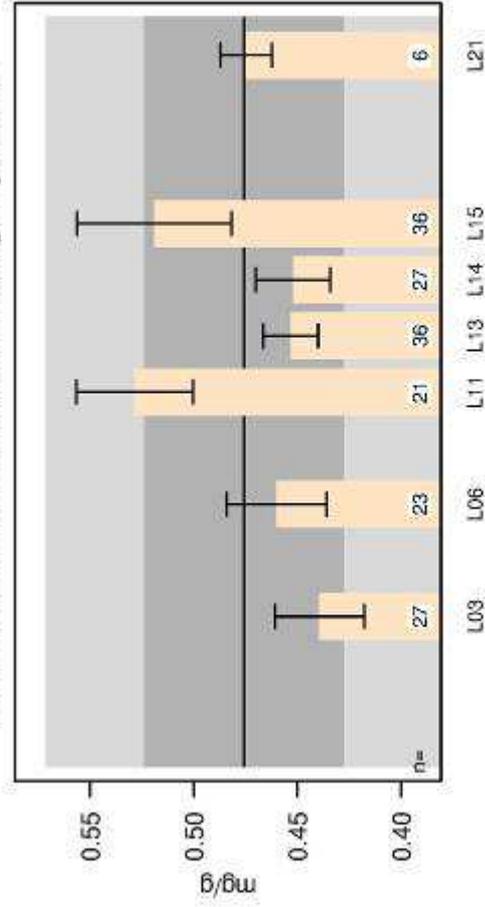
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



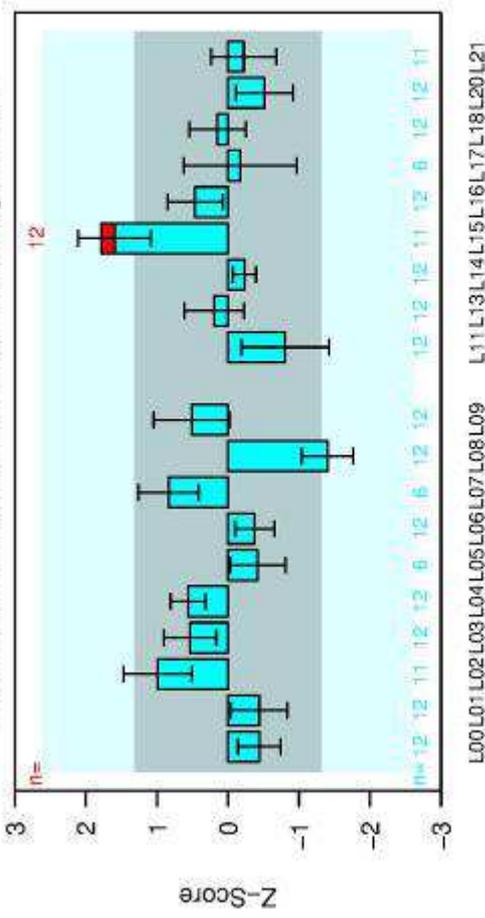
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

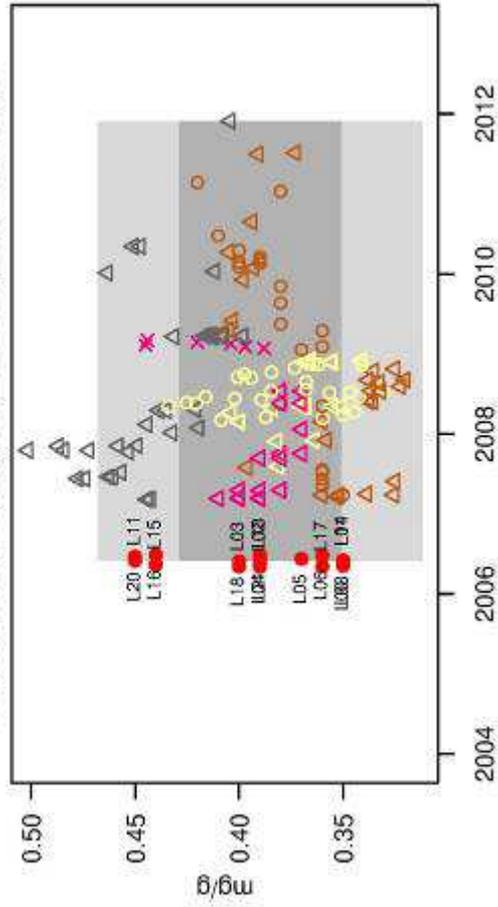


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

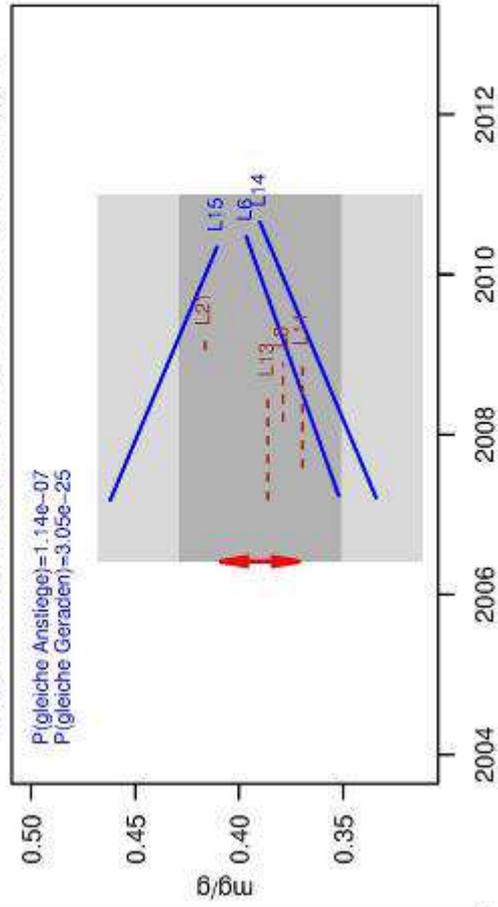
- 10% (dark grey)
- 20% (light grey)

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Mn

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

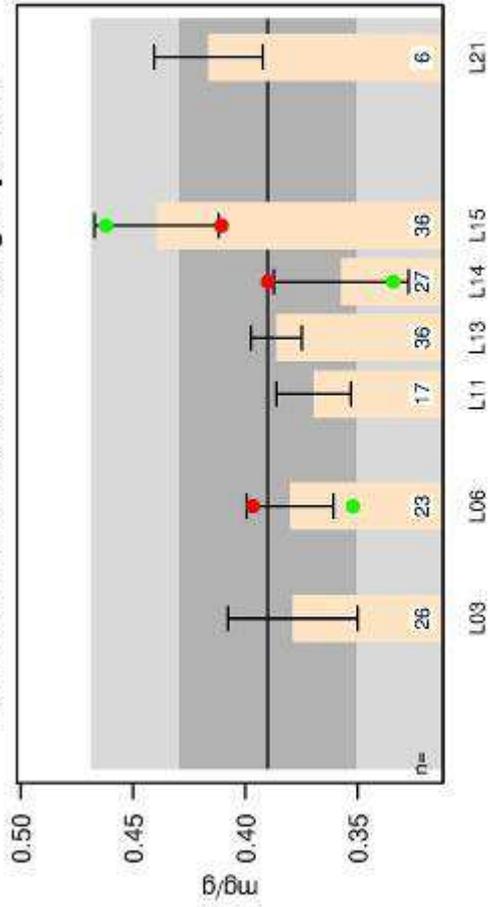


Regressionsvergleich der Standardmessungen



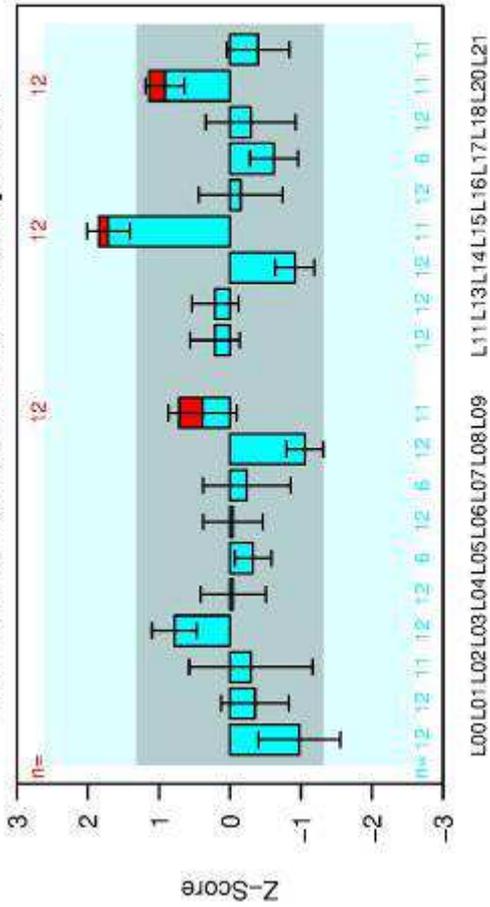
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



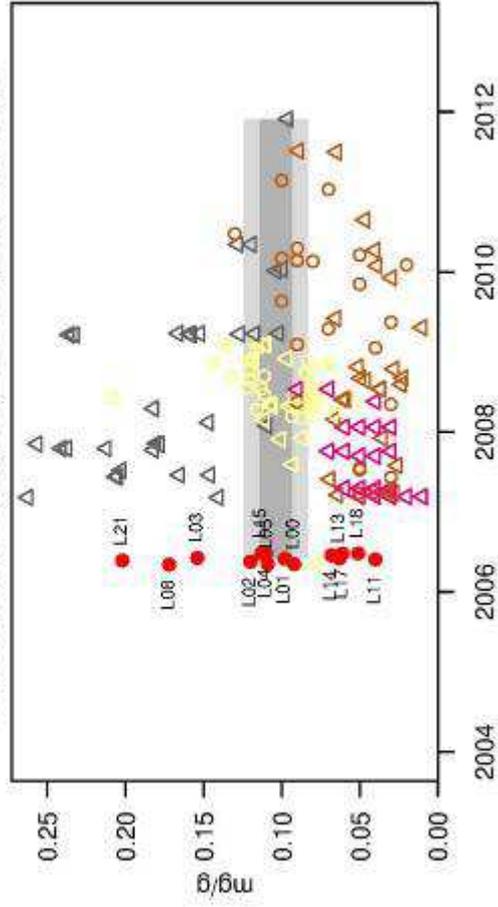
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

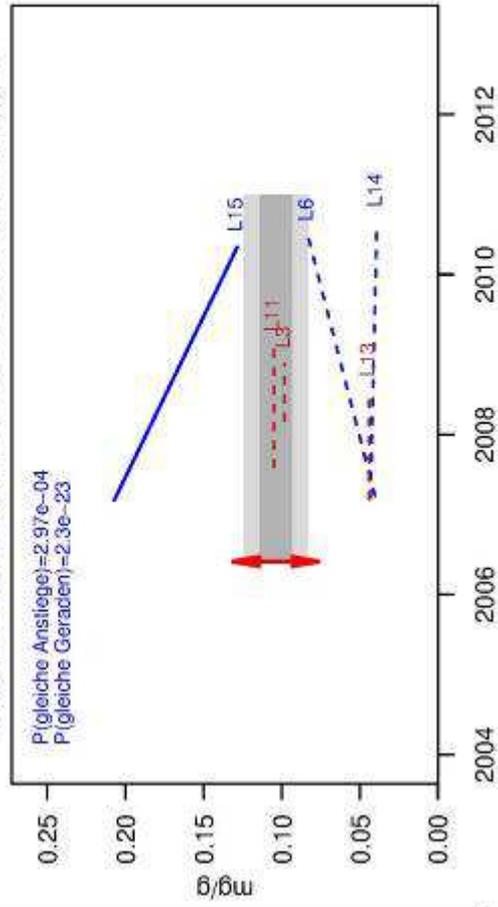


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Na

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

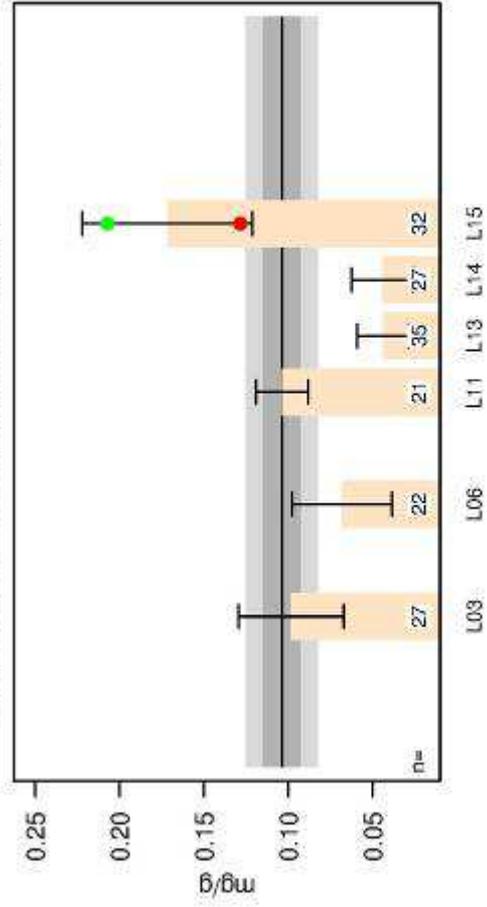


Regressionsvergleich der Standardmessungen



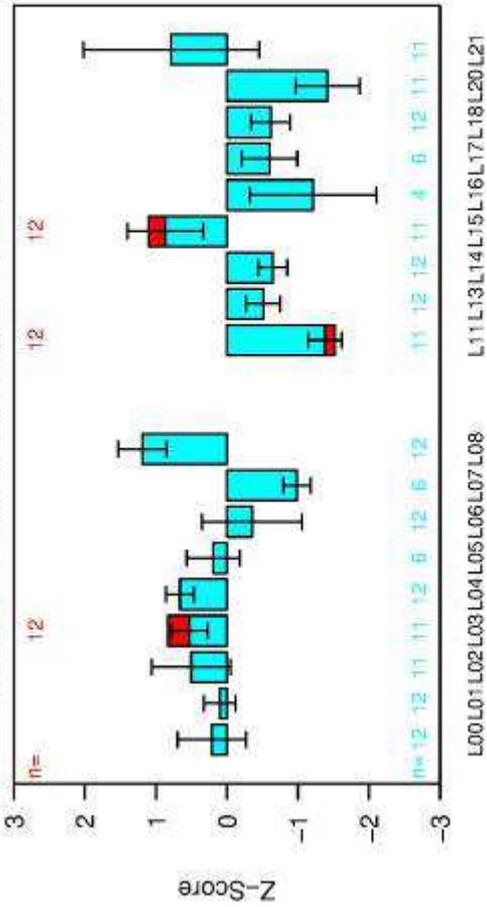
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



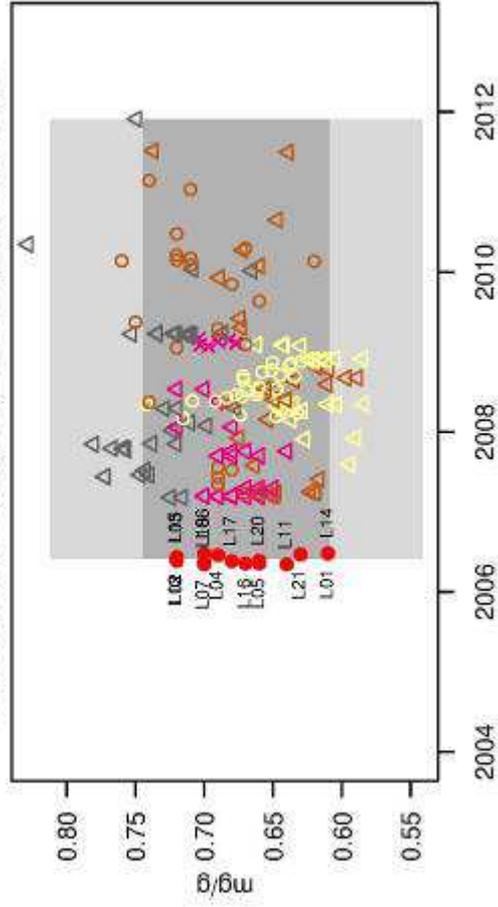
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

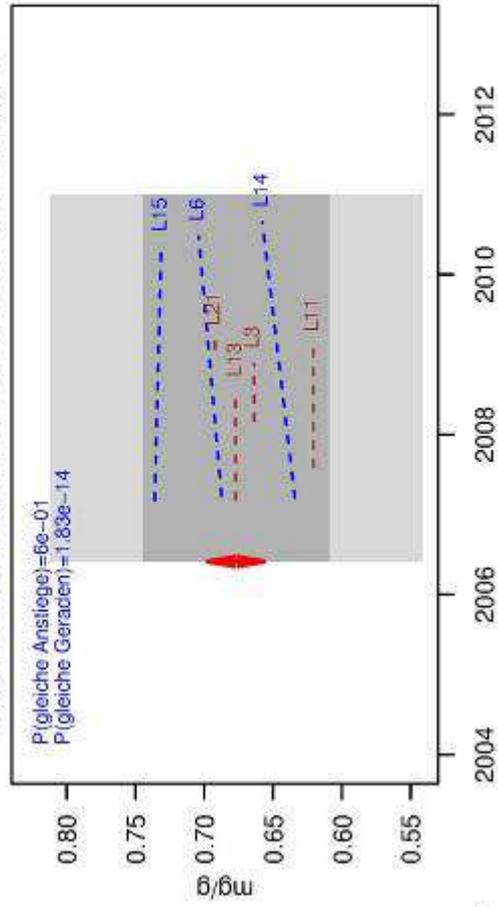


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : P

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

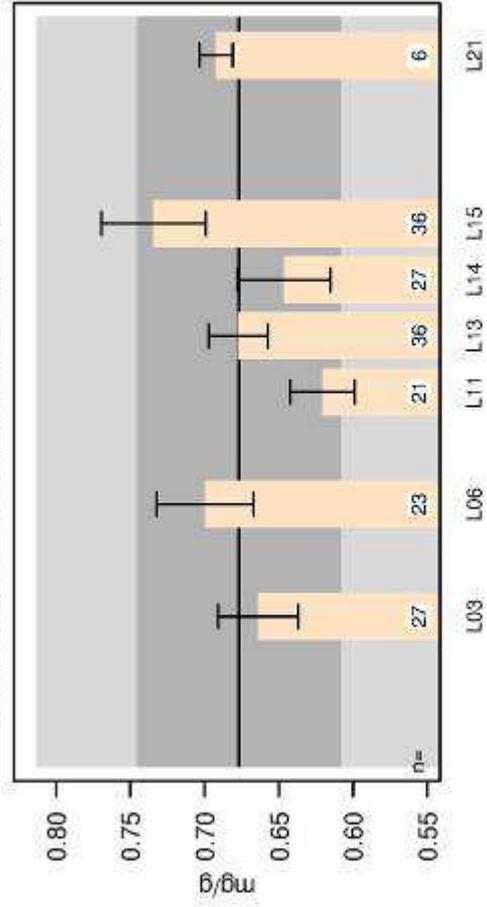


Regressionsvergleich der Standardmessungen



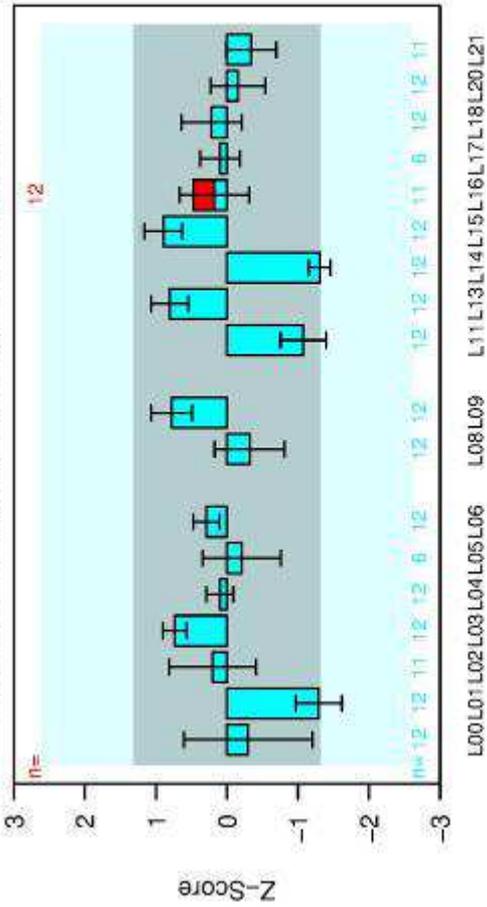
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



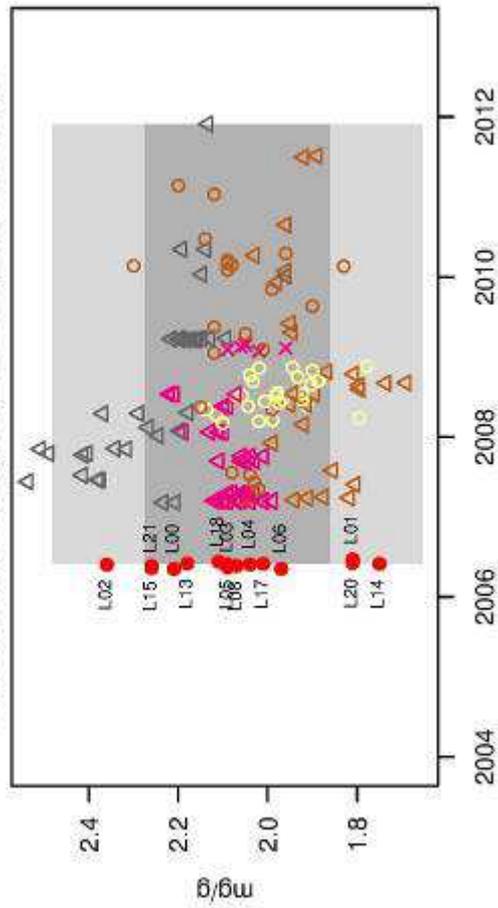
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

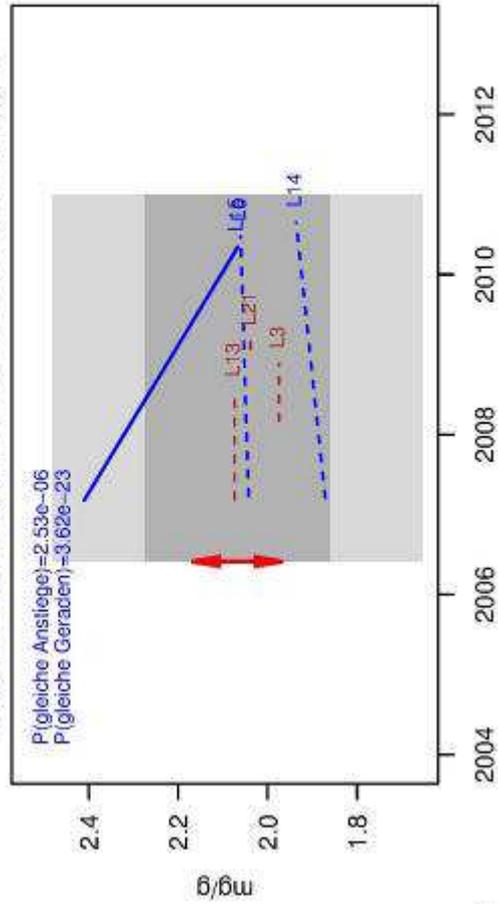


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : S

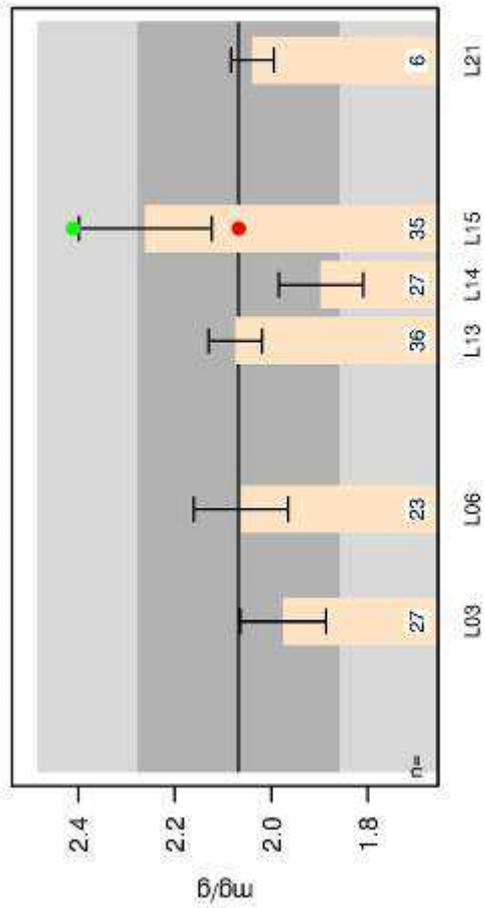
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



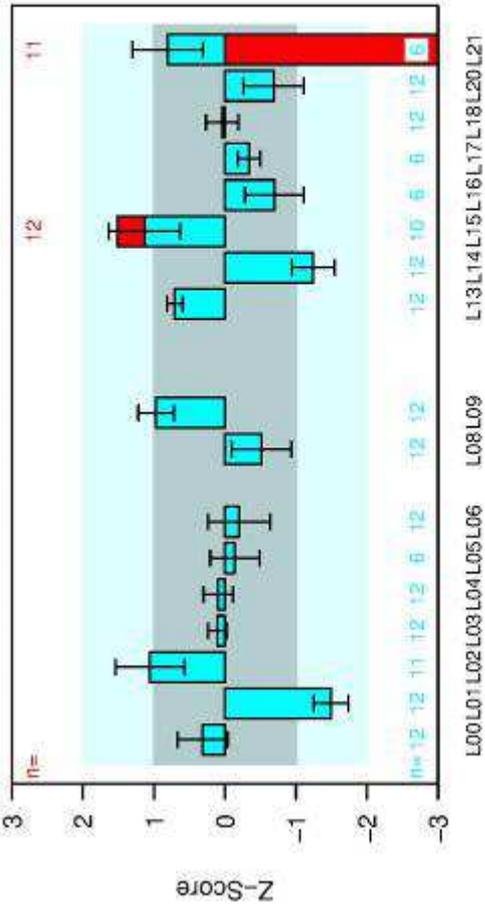
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Tabelle 10a: Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse (Hauptelemente) von Humus (KW)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
KW (H) / Al	mg/g	sehr niedrig	7	20	30	nein	
KW (H) / Ca	mg/g	mittel	7	10	20	nein	
KW (H) / Fe	mg/g	sehr niedrig	7	10	25	nein	
KW (H) / K	mg/g	niedrig	5	20	40	nein	
KW (H) / Mg	mg/g	sehr niedrig	7	12	20	nein	
KW (H) / Mn	mg/g	niedrig	7	13	25	nein	
KW (H) / Na	mg/g	niedrig	6	70	120	nein	
KW (H) / P	mg/g	mittel	7	10	15	nein	
KW (H) / S	mg/g	mittel	6	10	20	nein	

Table 10b: Evaluation of the Results of the Groundwater Assessments (Main Elements) of Humus (KW) (h = high; sh = very high, n = low; sn = very low)

Evaluation of individual laboratories

Parameter	Laboratories that do not provide data	Average higher/lower than average	rel. Standard deviation within the laboratory > 10 % (without trend consideration)	significant trend (A=decrease, Z=increase) (red=problematic)	Trend ring tests (h=higher, n=lower)	Trend Standards = Trend ring tests	Remarks
KW (H) / Al	L0, L1, L4, L8, L18, L20	L11 (sh), L15 (sh)	L11	L15 (A)	L8 (n)A, L20 (n)A, L15 (h)A	L 15 (h)	
KW (H) / Ca	L0, L1, L4, L8, L18, L20	L 15 (h)		L15 (A), L6 (Z)	L1 (n), L8 (n), L15 (sh)A	L 15 (h)	
KW (H) / Fe	L0, L1, L4, L8, L18, L20	L15 (sh)		L15 (A)	L8 (n), L2 (h)A, L15 (sh)A	L15 (sh)	
KW (H) / K	L0, L1, L3, L4, L8, L11, L18, L20	L6 (sh), L15 (h)		L15 (A), L6 (Z)	L16 (sn)!A, L20 (sn)!A, L2 (h)!A		
KW (H) / Mg	L0, L1, L4, L8, L18, L20	L11 (h)			L 8 (n), L15 (sh)A		
KW (H) / Mn	L0, L1, L4, L8, L18, L20	L15 (h)		L 15 (A), L6 (Z), L14 (Z)	L0 (n), L8 (n), L15 (sh)A	L15 (h)	
KW (H) / Na	L0, L1, L4, L8, L18, L20, L21	L6 (sn), L13 (sn), L14 (sn), L15 (sh)	L11, L3(>20), L6(20), L13(>20), L14(>20), L15(>20)	L15 (A)	L11 (n), L20 (sn), L8 (h)		
KW (H) / P	L0, L1, L4, L8, L18, L20				L1 (n), L11 (n), L14 (n)		
KW (H) / S	L0, L1, L4, L8, L11, L18, L20			L15 (A)	L1 (n), L14 (n), L2 (h), L9 (h), L15 (h)A		

7.2.6.2 Schwermetalle

Die relative Standardabweichung innerhalb der Labore liegt bei den Schwermetallbestimmungen im Königswasseraufschluss von Humusproben meist unter 10 % oder nur knapp darüber; nur in 2 Fällen wird 15 % überschritten.

Die Ergebnisse im Einzelnen:

Bei Cd liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 12 %. Bei den Ringversuchen liegt die Variation der Mittelwerte der Z-Scores unter +/- 10 %.

Bei Co liegen die Mittelwerte der Standardmessungen nur für die Labore 13 und 21 mit 14 bzw. 18 % höheren Werten mehr als 10 % vom Gesamtmittelwert ab. Diese Tendenz bestätigt sich bei den Ringversuchen jedoch nicht. Hier fällt nur Labor 8 mit im Mittel 13 % niedrigeren Werten etwas auf. Leider liegen für dieses Labor keine Standardmessungen vor.

Bei Cr fällt auf, dass 4 von 6 Laboren (Labor 11, 13, 15 und 21), die Standardmessungsdaten geliefert haben, mit dem Mittelwert der Standardmessungen 30 bis 50 % über dem Mittelwert aller Labore liegen. Dieser Trend bestätigt sich jedoch für keines der genannten Labore bei den Ringversuchen. Dort fallen nur Labor 1 mit im Mittel 13 % zu hohen und Labor 6 mit im Mittel 12 % zu niedrigen Ergebnissen auf.

Bei Cu finden die Labore 15 und 21 11 bzw. 18 % höhere Mittelwerte der Standardmessungen; dieser Trend bestätigt sich aber nicht bei den Ringversuchen. Bei den Ringversuchen haben die Labore 13 und 17 im Mittel 12 bis 14 % höhere Werte als die übrigen Labore. Labor 13 fällt aber bei den Standardmessungen nicht auf. Labor 17 hat keine BZE II-Daten geliefert.

Für Ni ist eine Aussage nur begrenzt wertvoll, da nur 4 Labore Standardmessdaten geliefert haben. Die Labore 15 und 21 haben 13 bzw. 22 % höhere Standardmittelwerte als der Gesamtmittelwert. Bei den Ringversuchen hat das Labor 6 im Mittel niedrigere und das Labor 8 höhere Werte als die übrigen Labore; dennoch liegen die Abweichungen im Mittel im Rahmen von +/- 10 %.

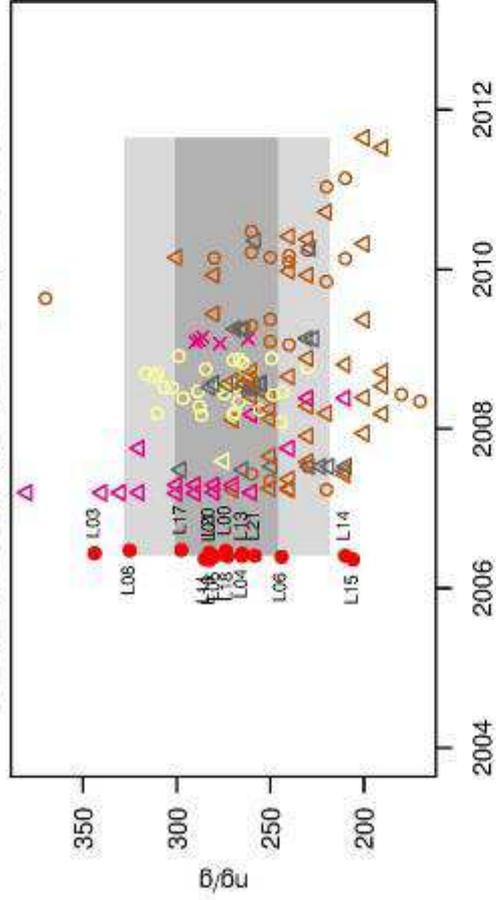
Bei Pb finden alle Labore sehr ähnliche Standardmessergebnisse; die Variation liegt unter +/- 10 %; kein Labor ist auffällig. Bei den Ringversuchen haben die Labore 0 und 8 im Mittel 10 bis 15 % niedrigere und die Labore 9 und 13 in gleicher Größenordnung höhere Werte.

Bei Zn fällt vor allem Labor 15 mit einem fast 30 % höheren Mittelwert der Standardmessungen und in gleicher Größenordnung im Mittel höheren Ringversuchsergebnissen auf. Labor 21 hat zwar einen um 15 % höheren Mittelwert der Standardmessungen, liegt aber bei den Ringversuchen im Mittel nahe am Gesamtmittelwert. Ansonsten haben noch die Labore 3 und 11 im Mittel 12 % höhere Ringversuchsergebnisse.

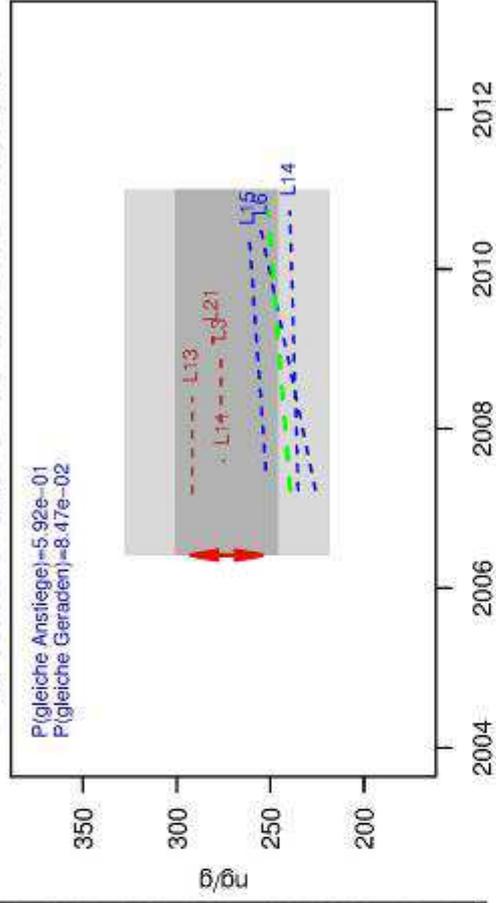
Die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen im Königswasseraufschluss von Humusproben sind im Rahmen von +/- 10 bis 25 % Variation vergleichbar. Nur für Cr sind die Streuungen deutlich höher.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Cd

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

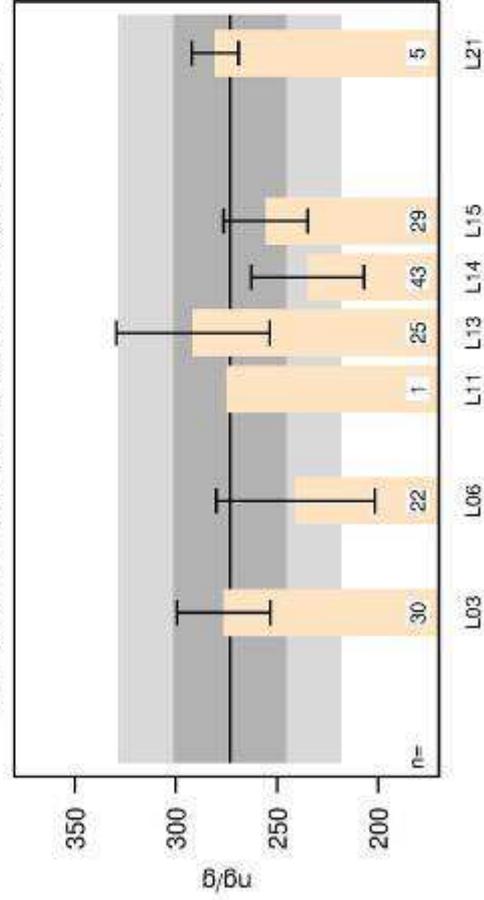


Regressionsvergleich der Standardmessungen



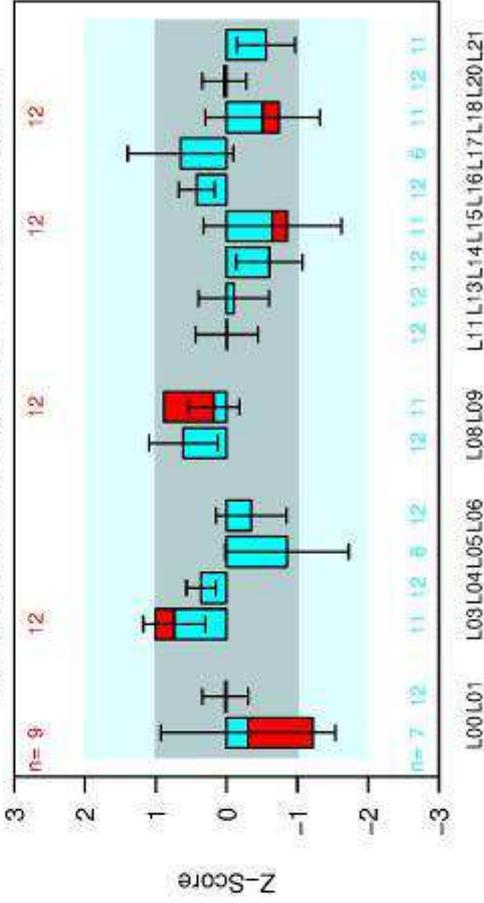
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

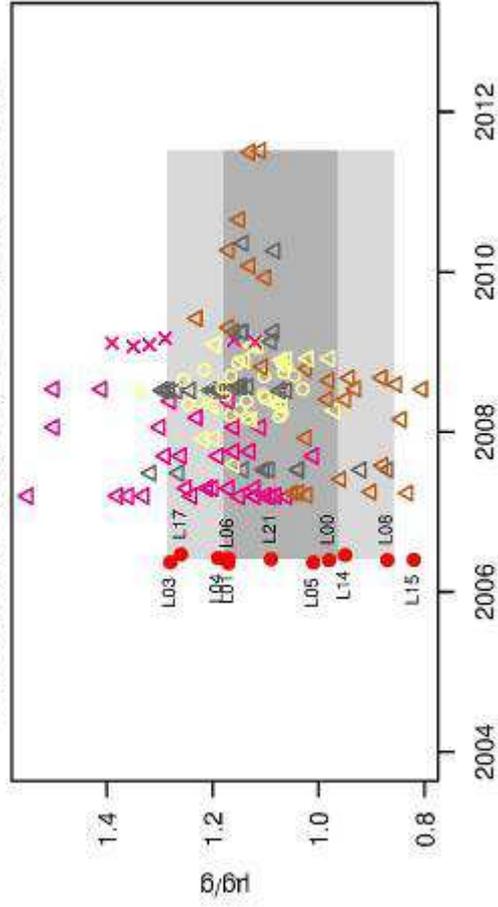
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



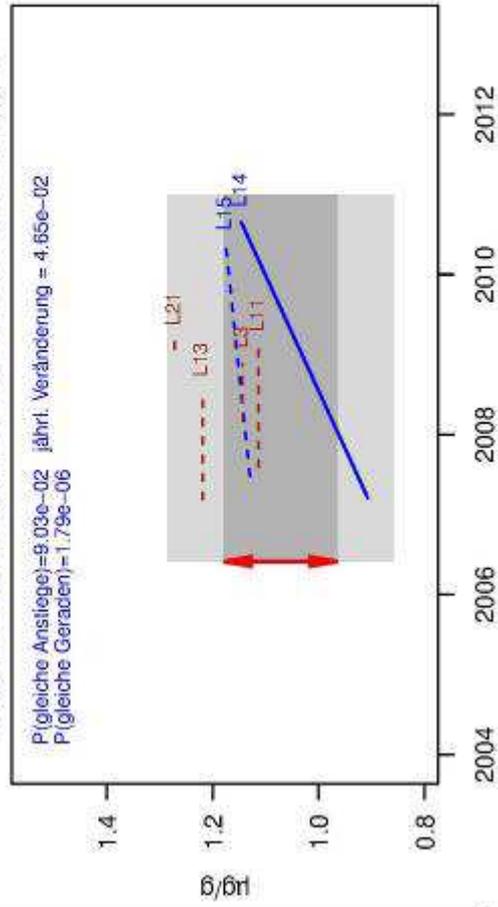
L00L01 L03L04L05L06 L08L09 L11L13L14L15L16L17L18L20L21

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Co

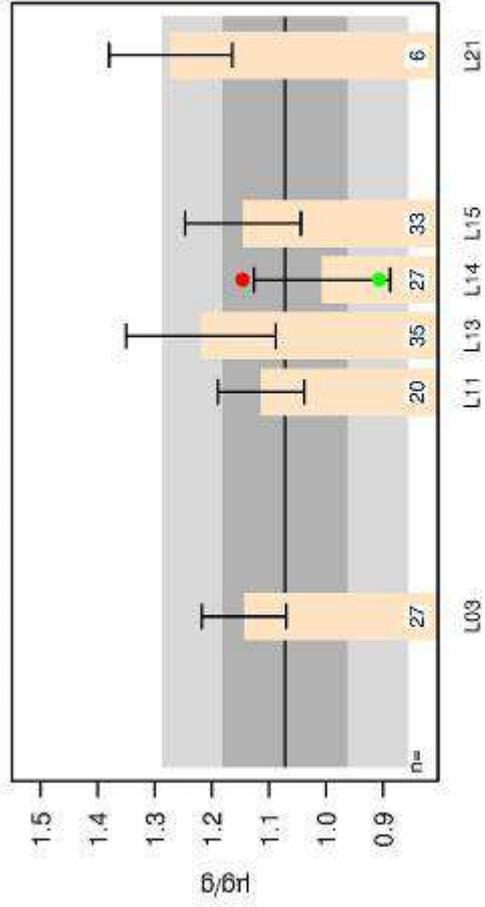
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



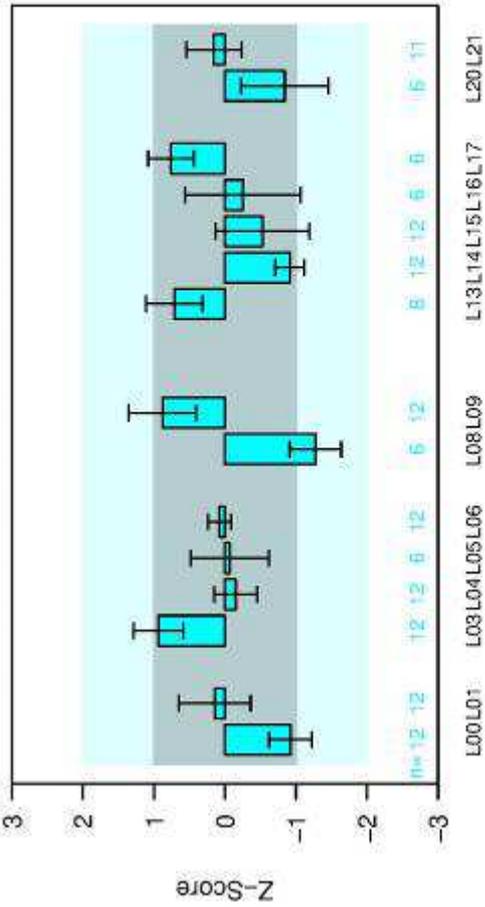
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

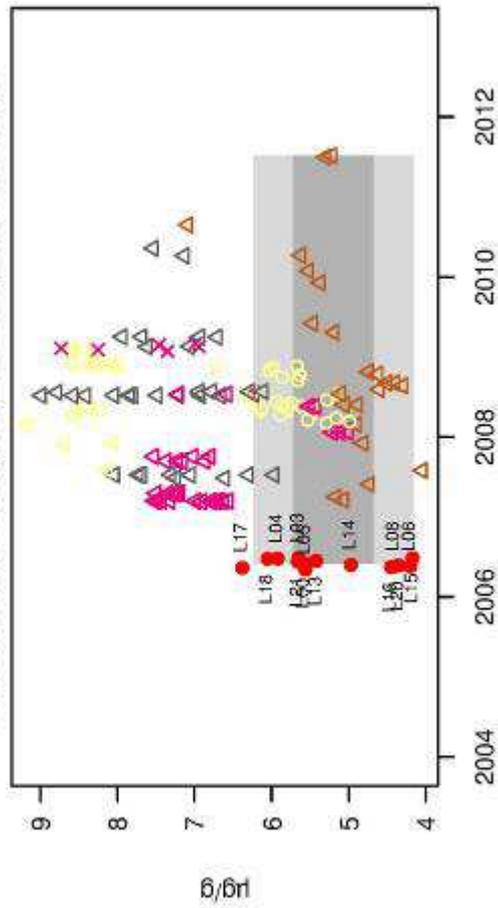


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

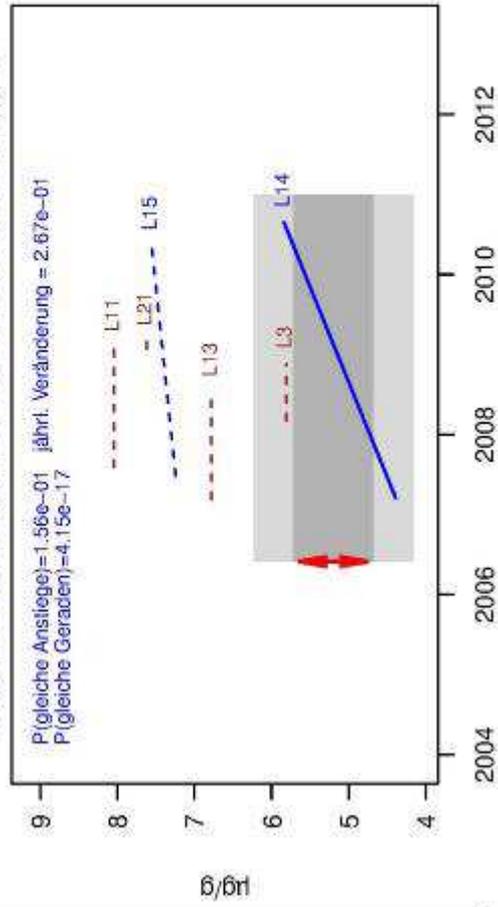


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Cr

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

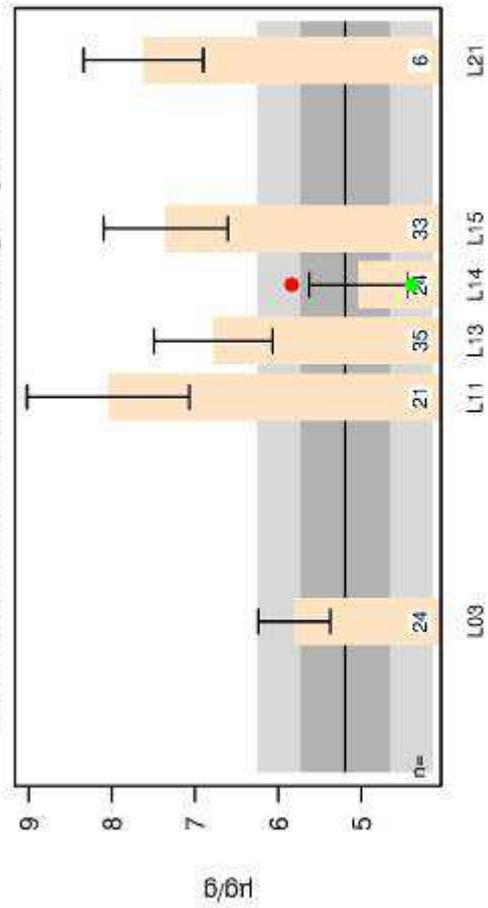


Regressionsvergleich der Standardmessungen

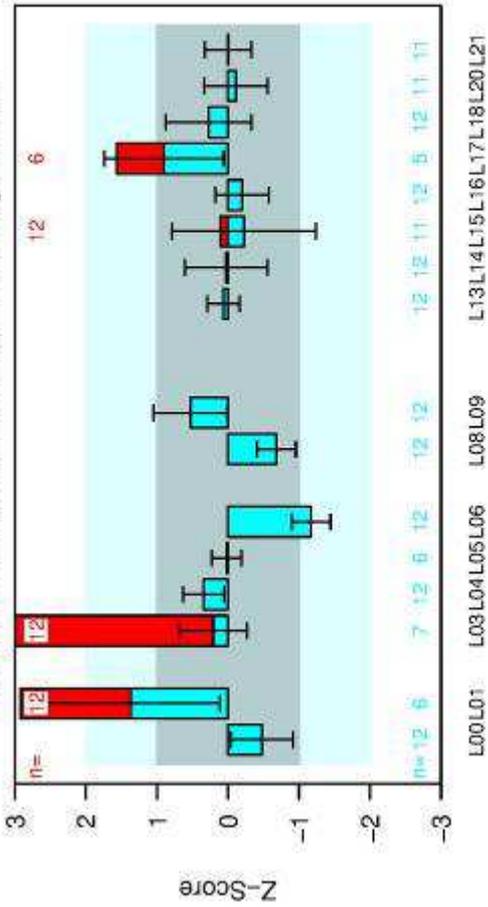


- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



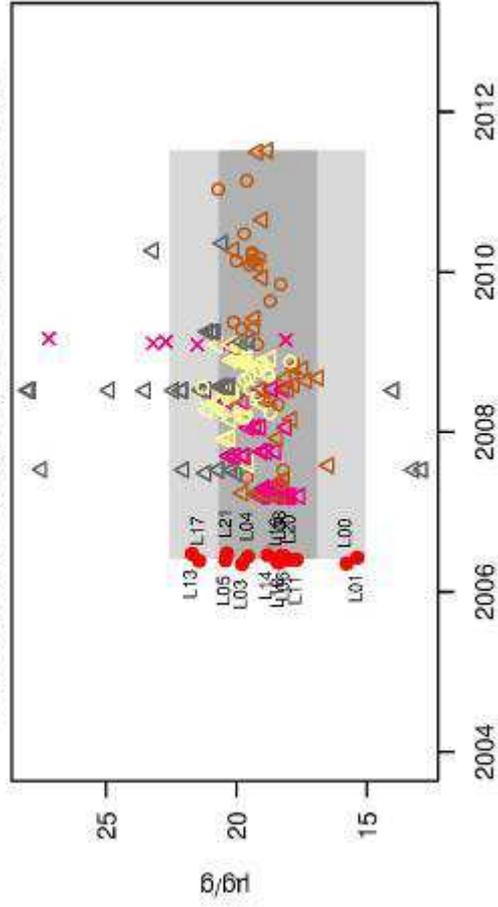
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



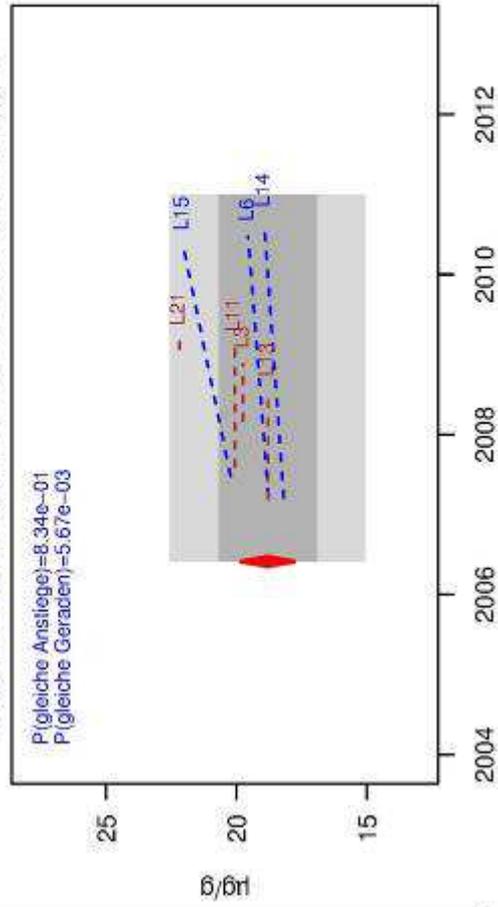
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Cu

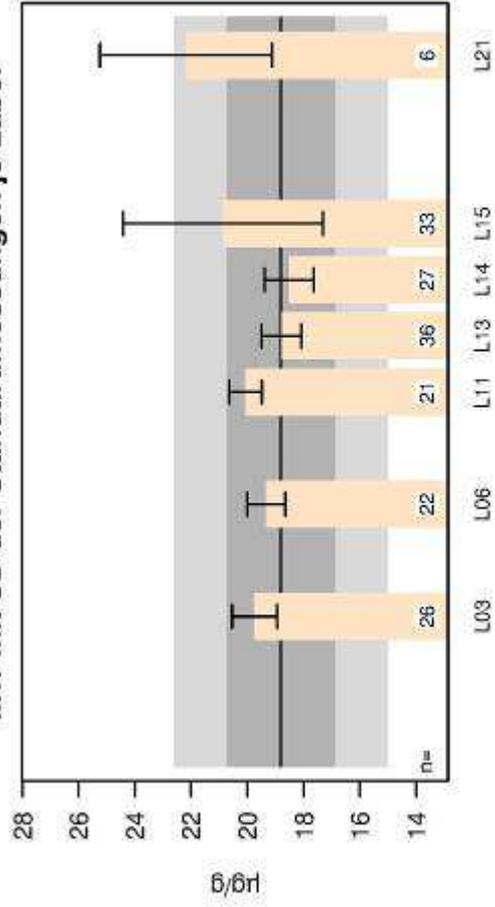
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



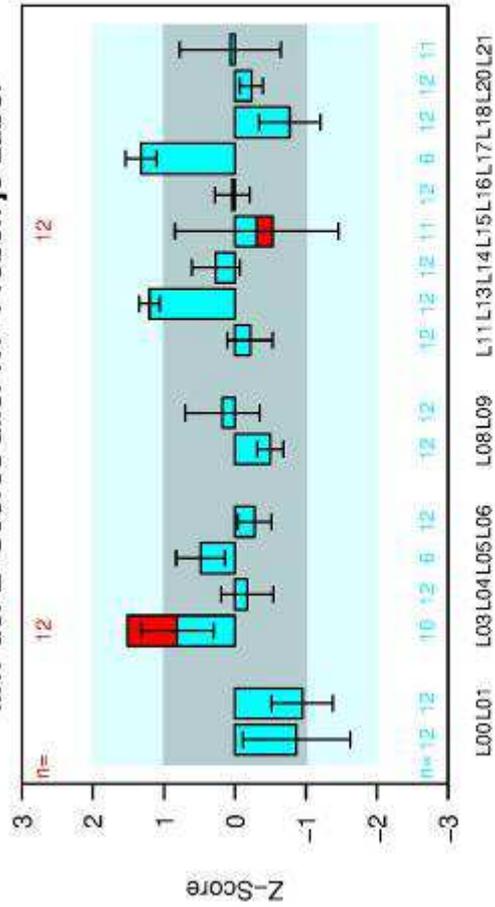
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

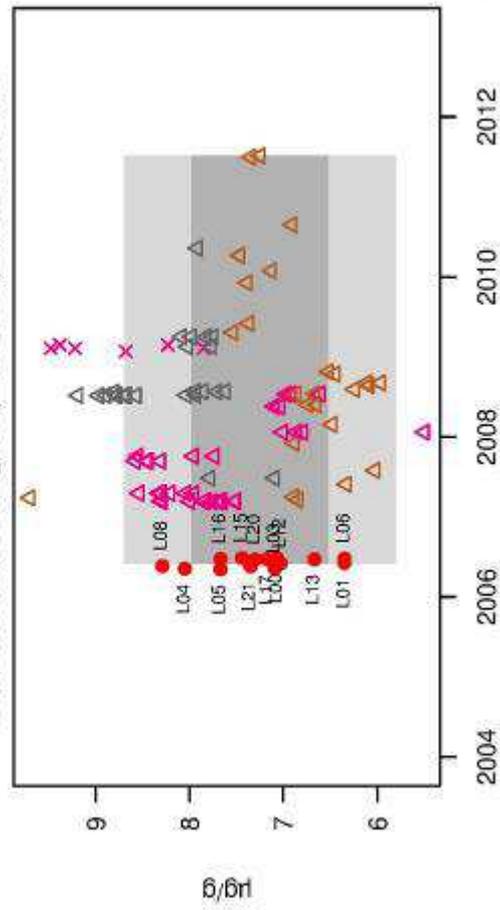


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

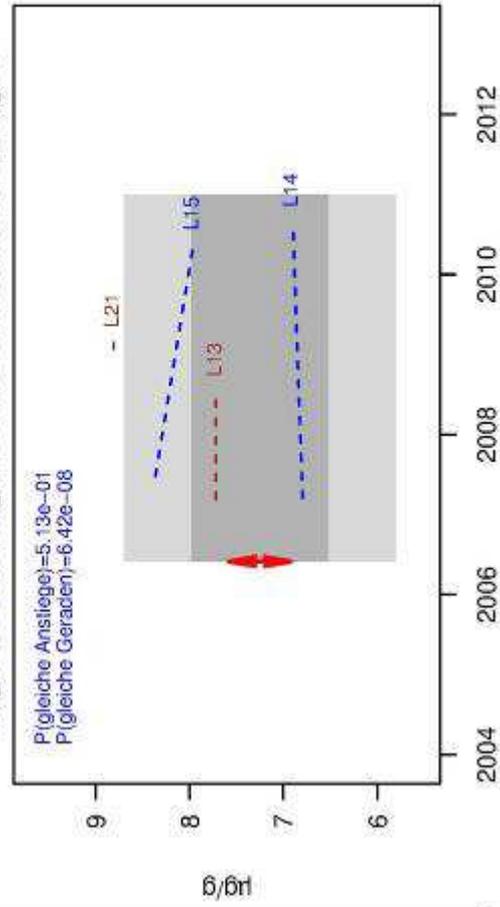
- 10% (dark gray)
- 20% (light gray)

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Ni

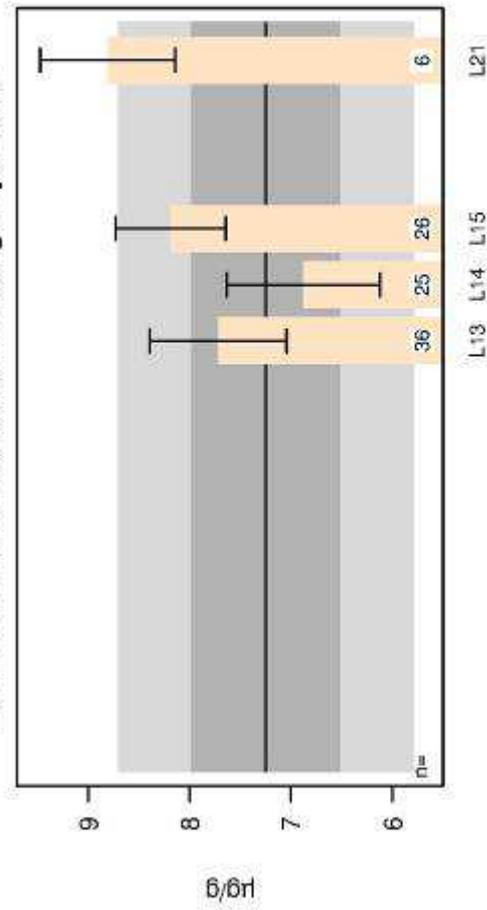
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



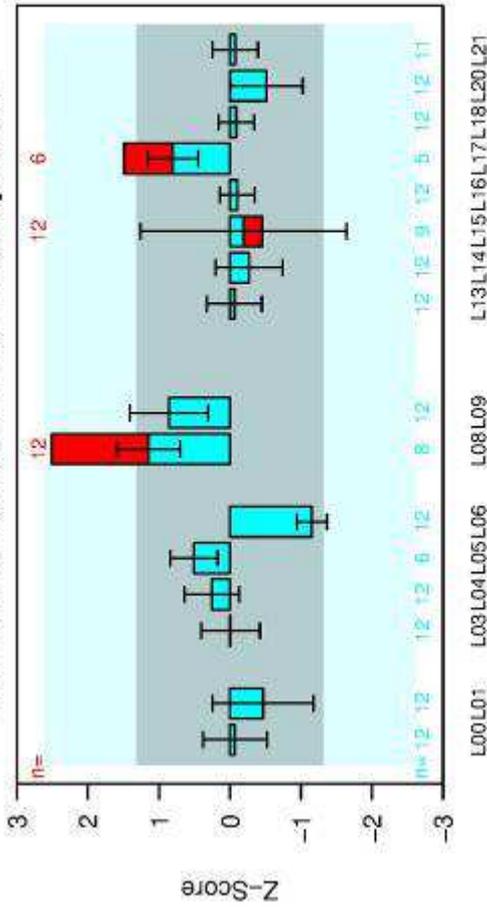
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



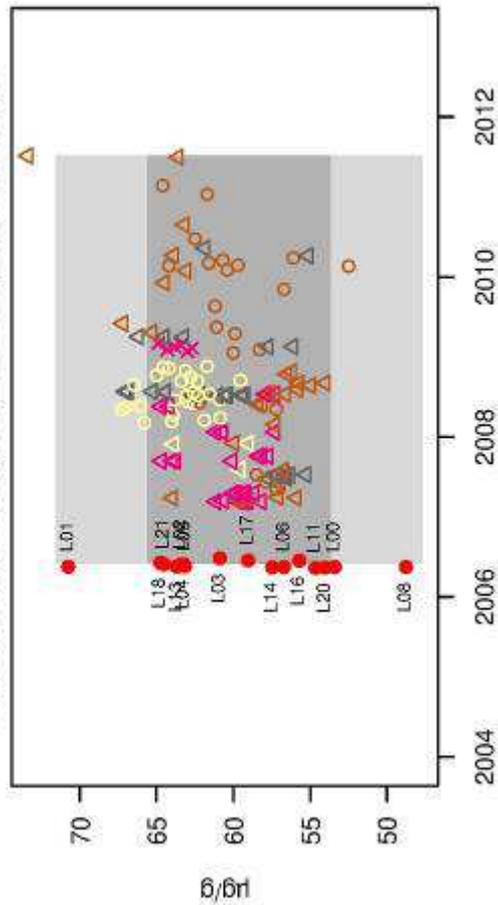
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



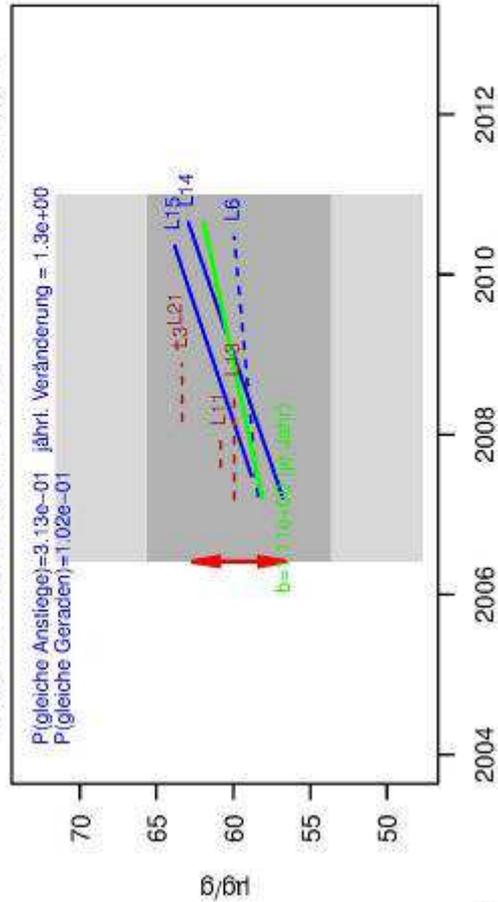
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H), Parameter : Pb

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

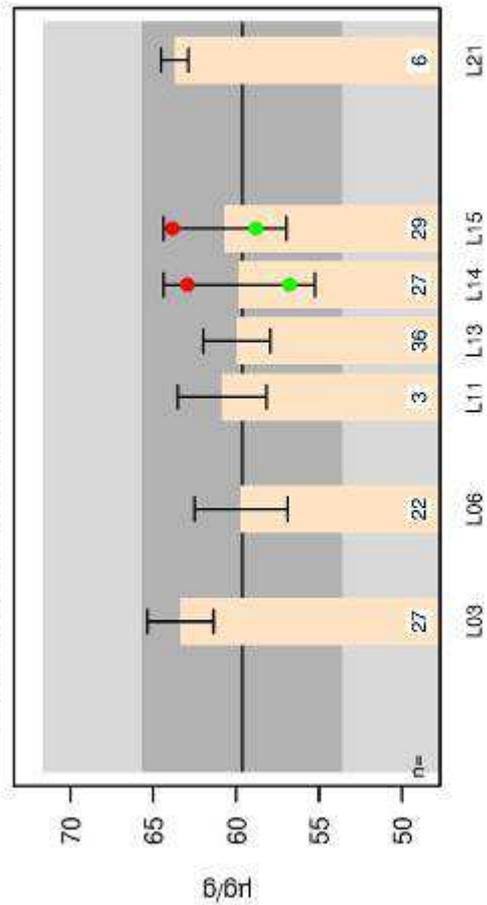


Regressionsvergleich der Standardmessungen



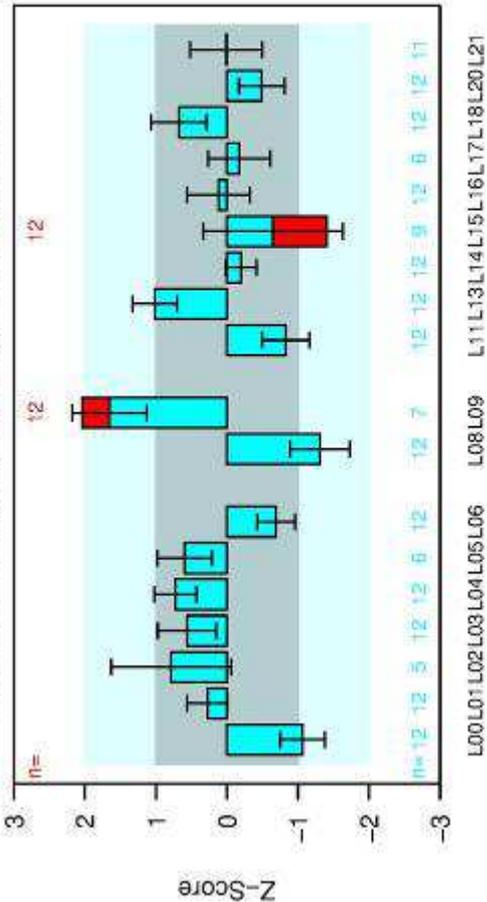
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



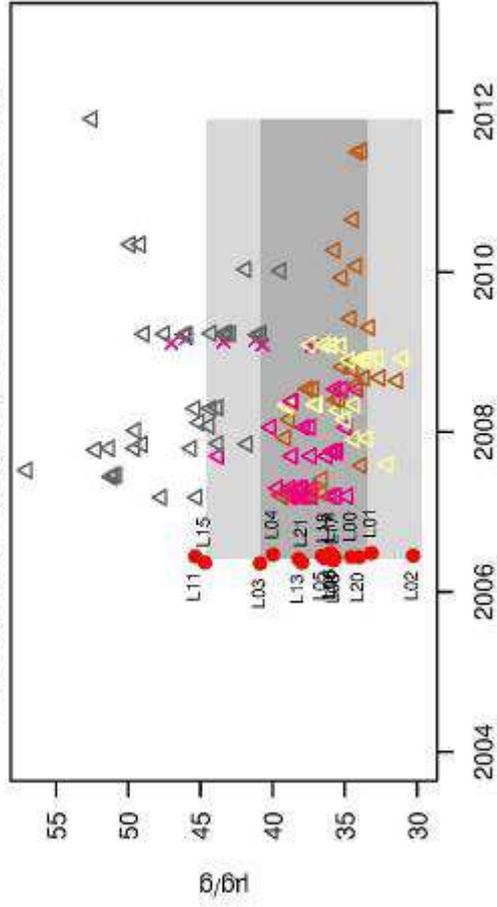
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

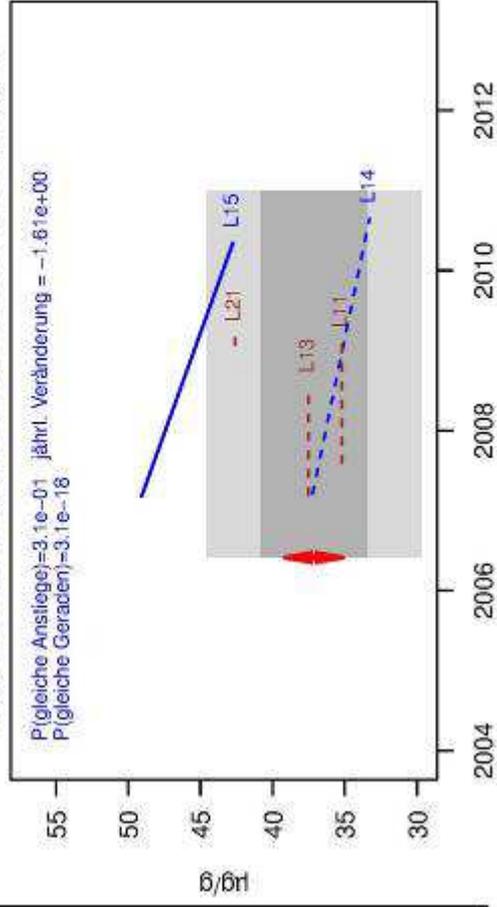


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (H) , Parameter : Zn

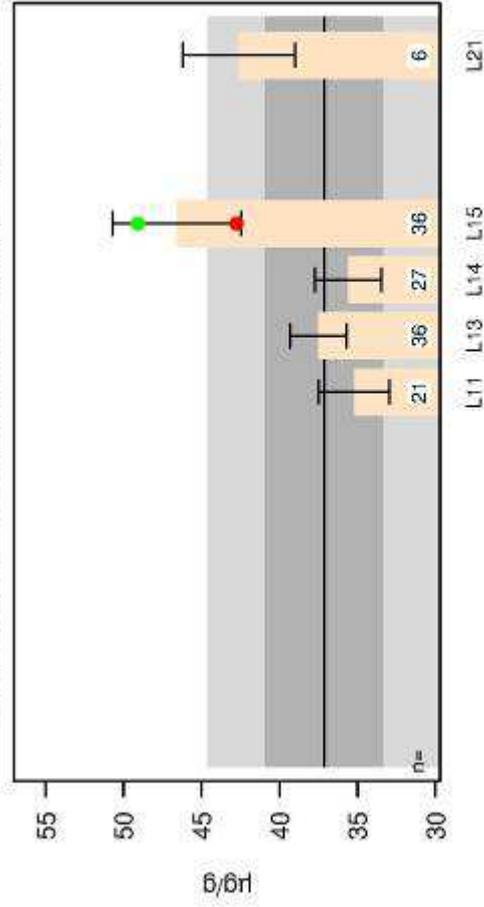
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



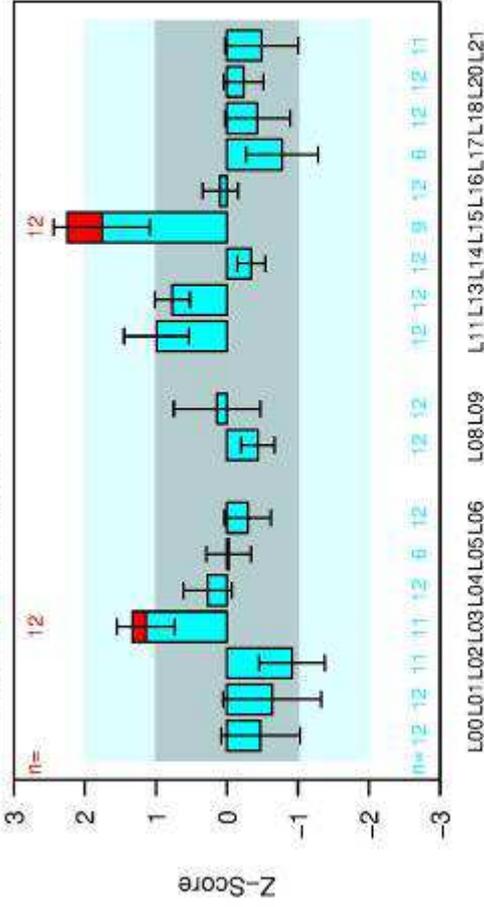
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Tabelle 11a: Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse (Schwermetalle) von Humus (KW)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
KW (H) / Cd	ng/g	niedrig	7	12	35	nein	
KW (H) / Co	µg/g	sehr niedrig	6	18	35	nein	
KW (H) / Cr	µg/g	sehr niedrig	6	50	70	nein	
KW (H) / Cu	µg/g	mittel	7	18	30	nein	
KW (H) / Ni	µg/g	niedrig	4	22	30	nein	
KW (H) / Pb	µg/g	mittel	7	8	15	ja (A)	
KW (H) / Zn	µg/g	niedrig	5	25	50	nein	

Tabelle 11b: Bewertung der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse (Schwermetalle) von Humus (KW) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
KW (H) / Cd	L0, L1, L4, L8, L11, L18, L20	L6 (n), L14 (n)	L13, L14, L6(>15)				
KW (H) / Co	L0, L1, L4, L6, L8, L18, L20	L13 (h), L21 (h)	L13, L14	L14 (Z)			
KW (H) / Cr	L0, L1, L4, L6, L8, L18, L20	L11 (sh), L13 (sh), L15 (sh), L21 (sh)	L11, L13, L14, L15	L14 (Z)	<u>L6 (n)</u> , <u>L1 (h)A</u>		
KW (H) / Cu	L0, L1, L4, L8, L18, L20	L15 (h), L21 (h)	L21, L15(>15)		<u>L13 (h)</u>		
KW (H) / Ni	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L20	L15 (h), L21 (sh)	L14		L6 (n), L8 (h)A		
KW (H) / Pb	L0, L1, L4, L8, L18, L20			L14 (A), L15 (A)	<u>L0 (n)</u> , <u>L8 (n)</u> , <u>L9 (sh)A</u> , <u>L13 (h)</u>		
KW (H) / Zn	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L18, L20	L15 (sh) , L21 (h)		L15 (A)	<u>L3 (h)A</u> , L11 (h), <u>L15 (sh)A</u>	L15 (sh)	

7.2.7 Bewertung der Ergebnisse der pH-Messungen an Böden und Humus (PH)

Bei den Auswertungen der pH-Messungen wurden zunächst die Protonenkonzentrationen berechnet und dann diese Werte verglichen. Für die Protonen sind erwartungsgemäß die Streuungen erheblich höher als für die pH-Werte.

Die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen liegen für alle Arten von pH-Wert-Bestimmungen im Rahmen von +/- 20 %. Bei den Ringversuchen liegen die Variationen der Mittelwerte der Z-Scores mit bis zu +/- 50 % deutlich höher.

Die laborinternen relativen Standardabweichungen liegen bei den Boden-pH-Werten bei bis zu 40 %; bei den Humus-pH-Werten sind die laborinternen relativen Standardabweichungen mit 3 bis 13 % deutlich geringer.

Im Einzelnen ergibt sich folgendes Bild:

Beim pH (H₂O) Boden liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 20 %. Labor 0 weicht am stärksten ab und hat 20 % niedrigere Werte als die übrigen Labore. Bei den Ringversuchen gibt es auf Grund der insgesamt großen Streuungen zwar keine Z-Score-Mittelwerte größer oder kleiner 1, dennoch streuen die Werte der Ringversuche +/- 40 %.

Beim pH (CaCl₂) Boden liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen ebenfalls bei +/- 20 %. Nur Labor 15 hat 40 % höhere Werte als die übrigen Labore. Bei den Ringversuchen gibt es auf Grund der insgesamt großen Streuungen nur für Labor 3 Z-Score-Mittelwerte größer 1; die Werte liegen im Mittel für dieses Labor etwa 30 % höher als bei den übrigen Laboren. Damit bestätigt sich für dieses Labor der Trend aus den Standardmessungen, die 20 % höher als der Gesamtmittelwert liegen.

Beim pH (KCl) Boden liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/-10 %. Nur Labor 15 fällt mit einem um 30 % höheren Mittelwert der Standardmessungen aus dem Rahmen. Diese starke Abweichung bestätigt sich jedoch bei den Ringversuchen nur schwach. Labor 6 hat im Mittel etwa 30 % höhere Werte bei den Ringversuchen; dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Standardmessungen, wo das Labor sehr nahe am Mittelwert aller Labore liegt.

Beim pH (H₂O) Humus liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 20 %. Nur Labor 6 hat 50 % höhere Werte als die übrigen Labore; dieser starke Trend zu höheren Werten wird auch bei den Ringversuchsergebnissen bestätigt; sie liegen auch dort etwa 60 % höher. Ansonsten fallen noch Labor 2 und 18 mit im Mittel etwa 60 % niedrigeren Ringversuchswerten auf. Labor 2 hat jedoch keine BZE II-Daten geliefert.

Beim pH (CaCl₂) Humus liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 10 %. Kein Labor fällt mit stärkeren Abweichungen auf. Bei den Ringversuchen hat Labor 16 im Mittel etwa 30 % höhere und Labor 20 etwa 30 % niedrigere Werte als die übrigen Labore. Leider liegen für Labor 20 keine Standardmessungsdaten vor. Labor 16 hat keine BZE-II-Daten geliefert.

Beim pH (KCl) Humus liegt die Variation der Mittelwerte der Standardmessungen bei +/- 18 %. Die Labore 6 und 15 haben 18 bzw. 14 % höhere Mittelwerte als die übrigen Labore. Für Labor 6 wird dieser Trend durch die Ringversuchsergebnisse bestätigt, wo die Werte im Mittel sogar 30 % höher als bei den übrigen Laboren liegen. Ansonsten fallen noch die Labore 18 und 20 mit im Mittel 35 bis 40 % niedrigeren Werten bei den Ringversuchen als die anderen Labore auf. Leider liegen für diese Labore keine Standardmessungsdaten vor.

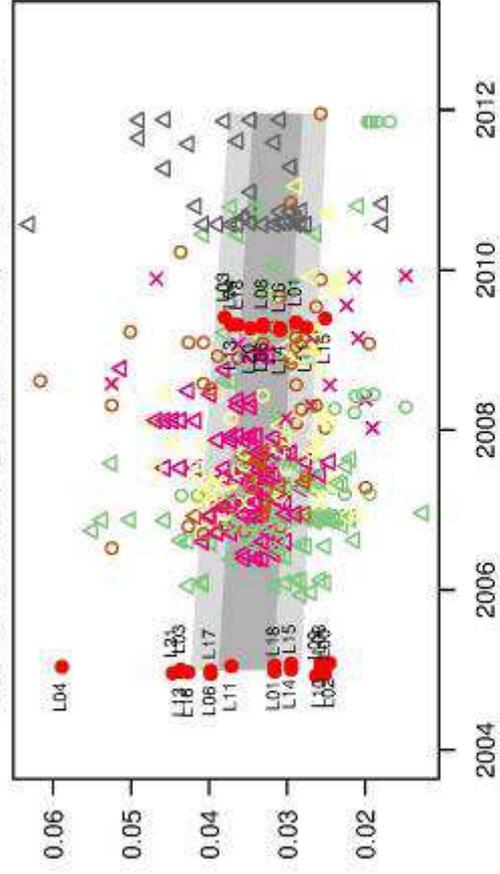
Da in der Regel nicht mit Protonen-Konzentrationen, sondern nur mit pH-Werten gerechnet wird, gibt die folgende Tabelle Auskunft, welche prozentuale Abweichung der Protonenkonzentration ungefähr welcher pH-Wert-Änderung entspricht:

Abw. %	Abw. pH-Einheiten
+/- 10	+/- 0,04
+/- 20	+/- 0,09
+/- 30	+/- 0,13
+/- 40	+/- 0,18
+/- 50	+/- 0,24
+/- 60	+/- 0,30

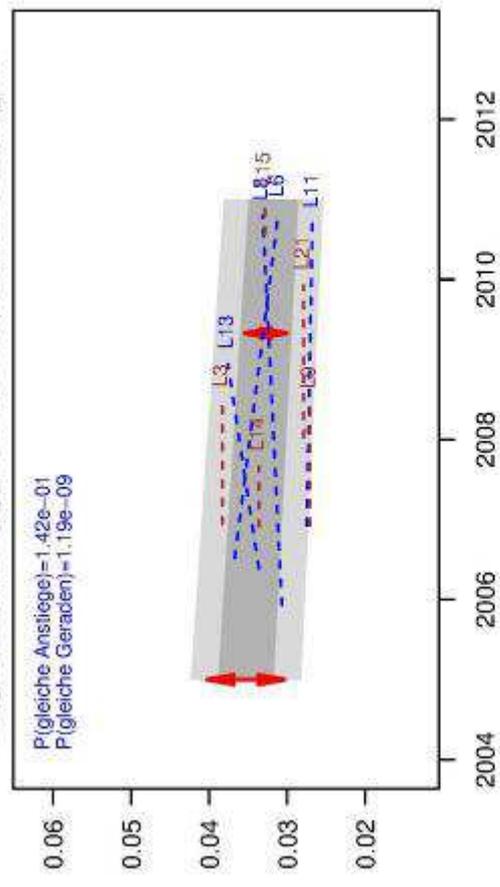
Zusammenfassend ist festzustellen, dass die aus den pH-Werten ermittelten Protonenkonzentrationen zwar mit +/- 20 % (entspricht +/- 0,09 pH-Einheiten) bei den Standards und bis zu +/- 50 % (entspricht +/- 0,18 pH-Einheiten) bei den Ringversuchen deutlich stärker variieren als die meisten anderen der bei der BZE II erfassten Parameter. Zurückgerechnet auf die pH-Werte fällt diese Streuung jedoch nicht übermäßig auf, . Boden-pH-Werte variieren laborintern deutlich stärker als Humus-pH-Werte. Einen eindeutigen Trend sowohl bei den Standardmessungen als auch bei den Ringversuchen weist jedoch nur Labor 6 mit ca. 50 % höheren Protonenkonzentrationen bei den pH (H₂O)-Werten und ca. 20 % höheren Protonenkonzentrationen bei den pH (KCl)-Werten auf. Da dies Labor Daten zur BZE II geliefert hat, ist die bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: pH H₂O (B) , Parameter : H+(x 10³)

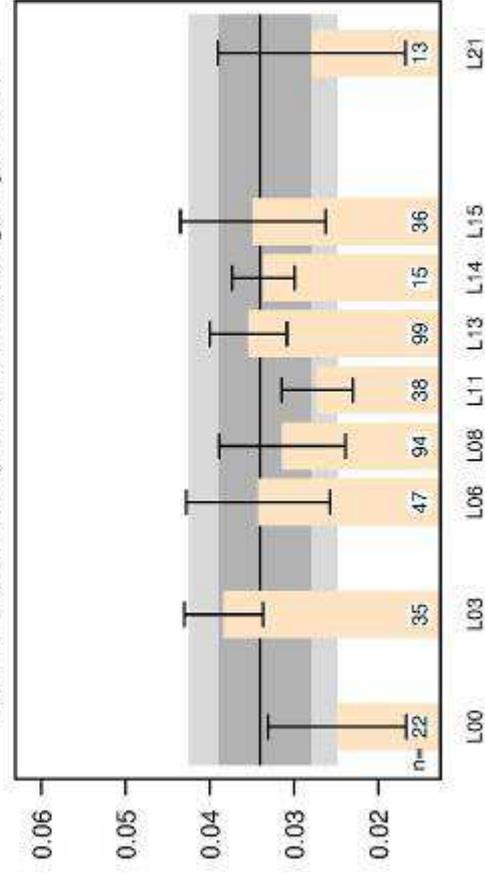
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



Regressionsvergleich der Standardmessungen



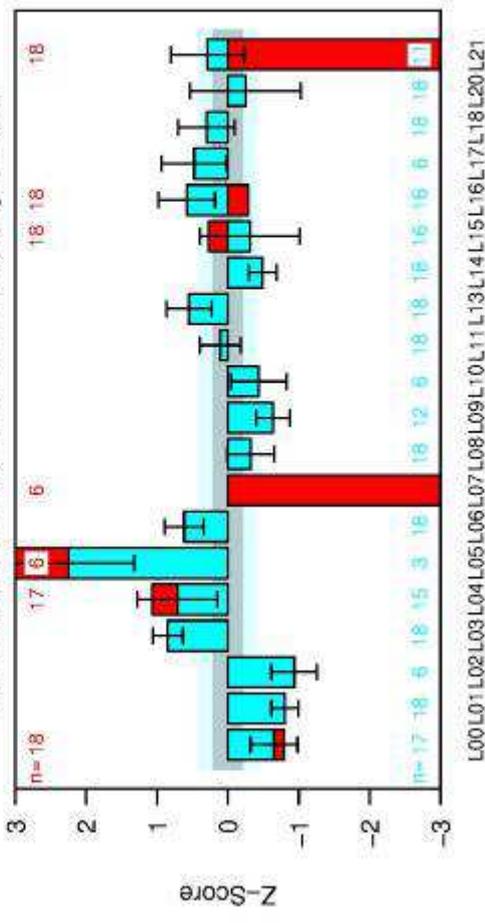
MW mit SD der Standardmessungen je Labor



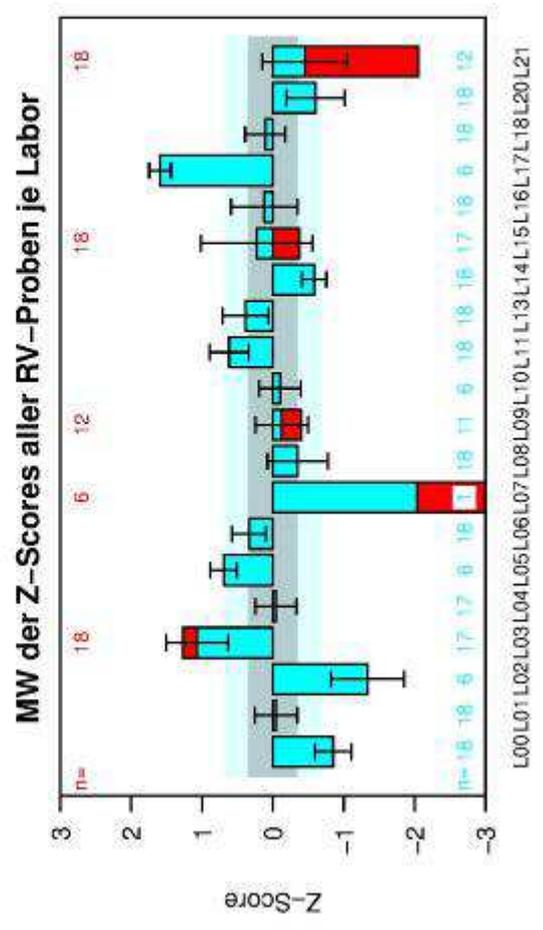
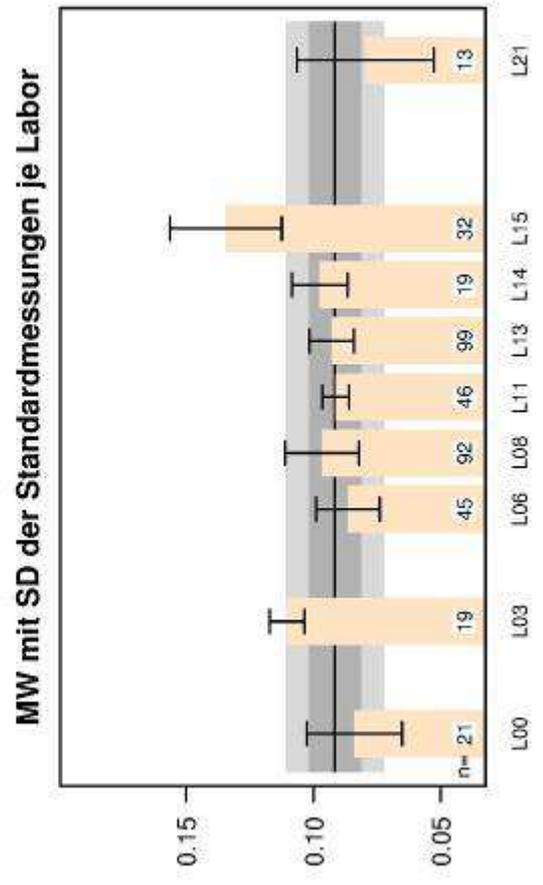
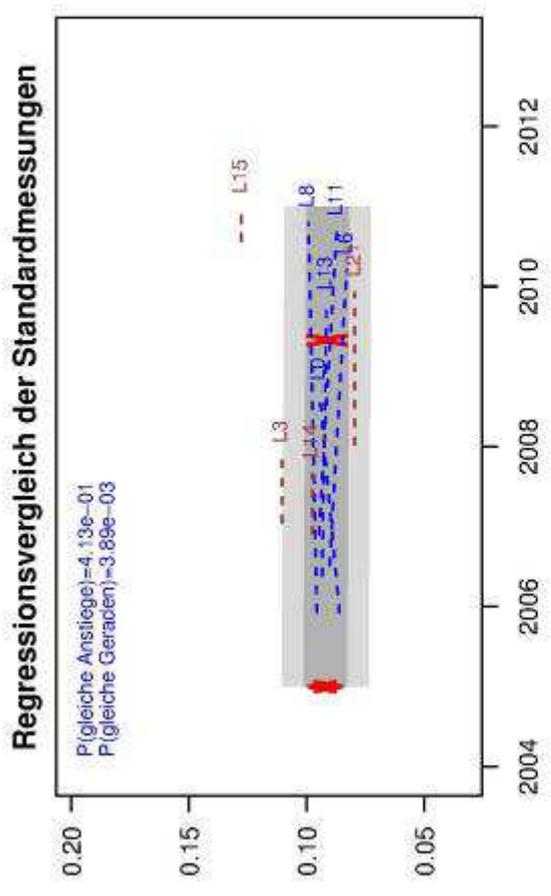
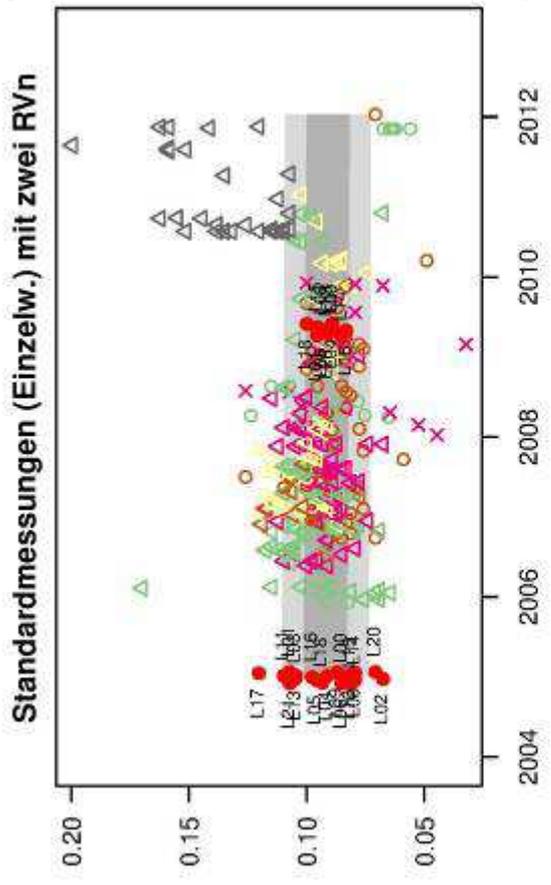
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10% (light gray)
- 20% (dark gray)

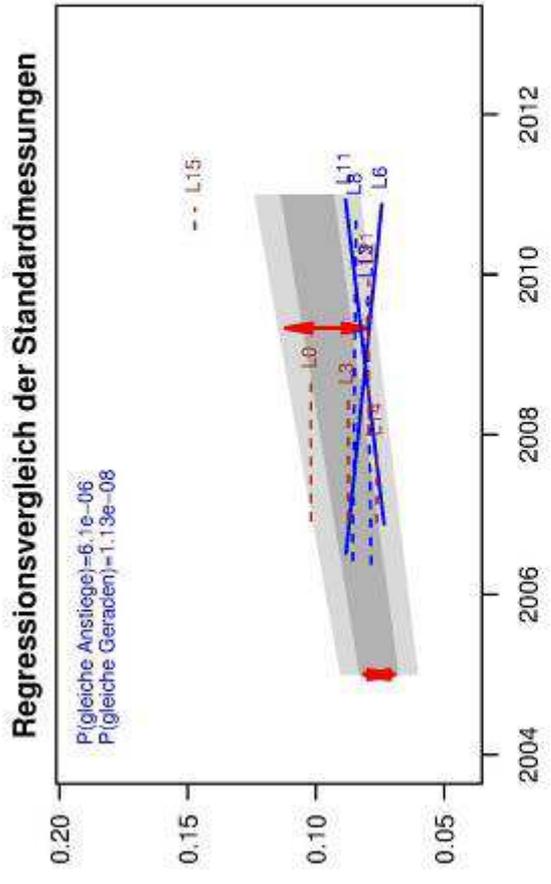
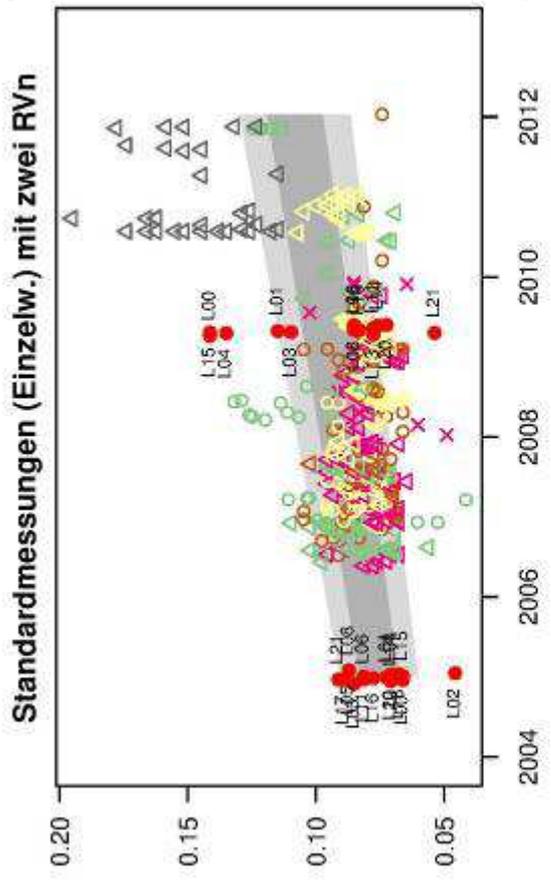
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



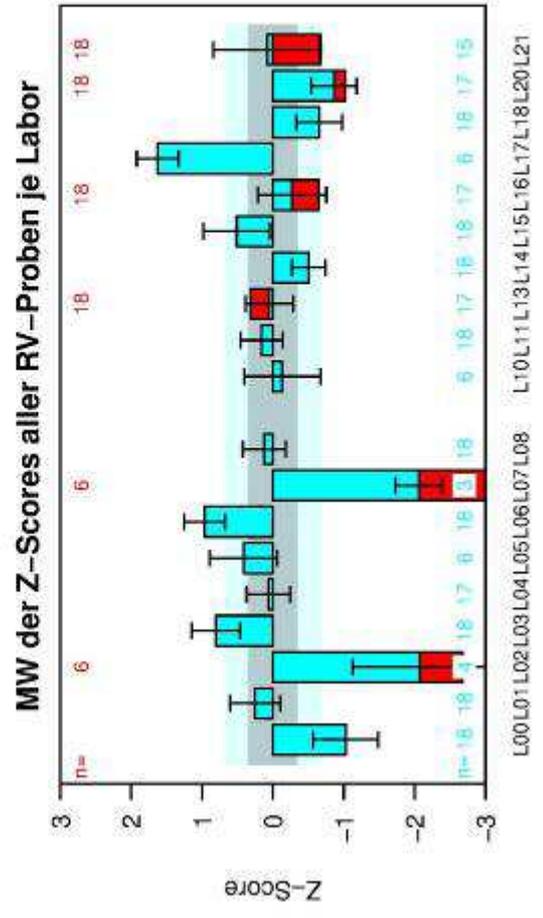
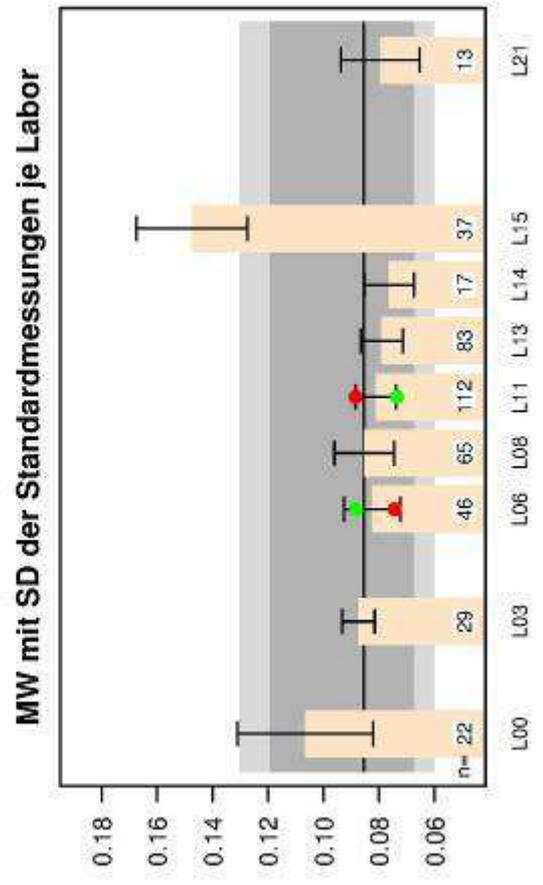
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: pH CaCl2 (B) , Parameter : H+(x 10³)



Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: pH KCl (B), Parameter: H^+ ($\times 10^3$)



- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

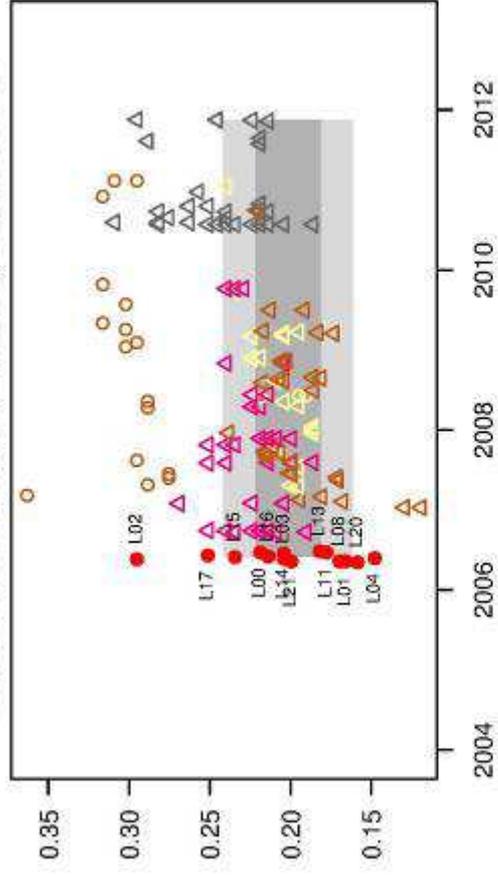


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

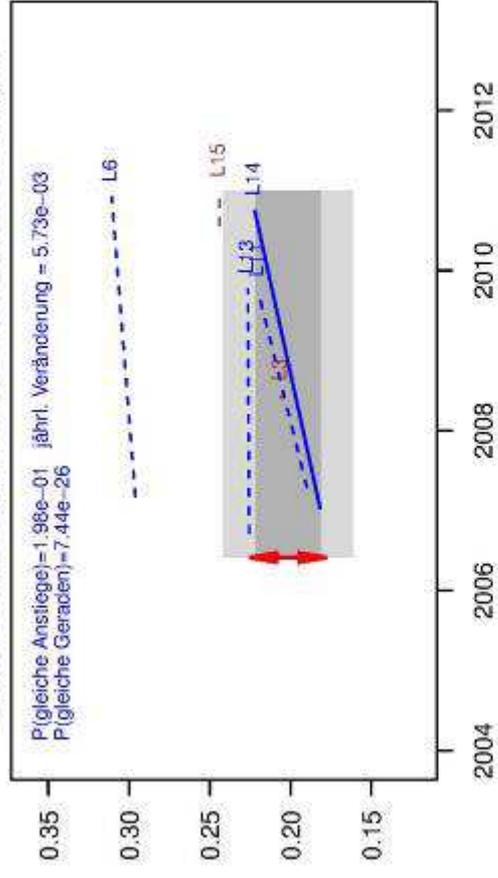
- 10%
- 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: pH H₂O (H), Parameter: $H+(x 10^3)$

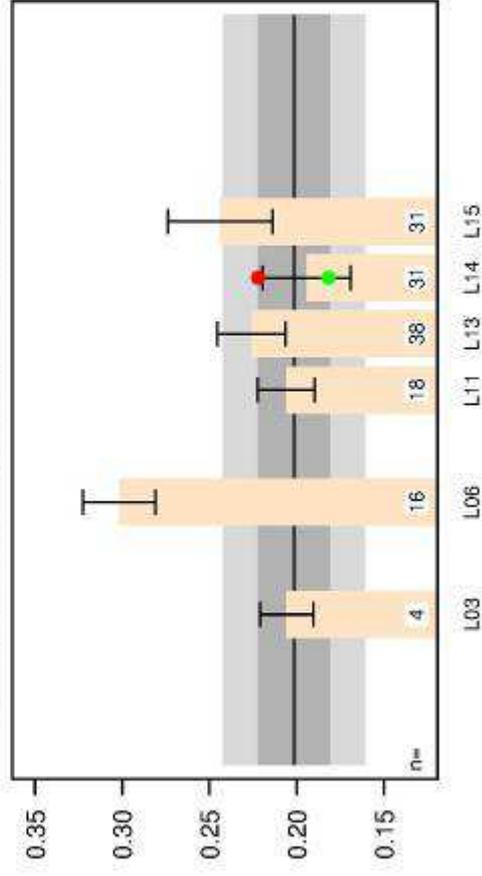
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



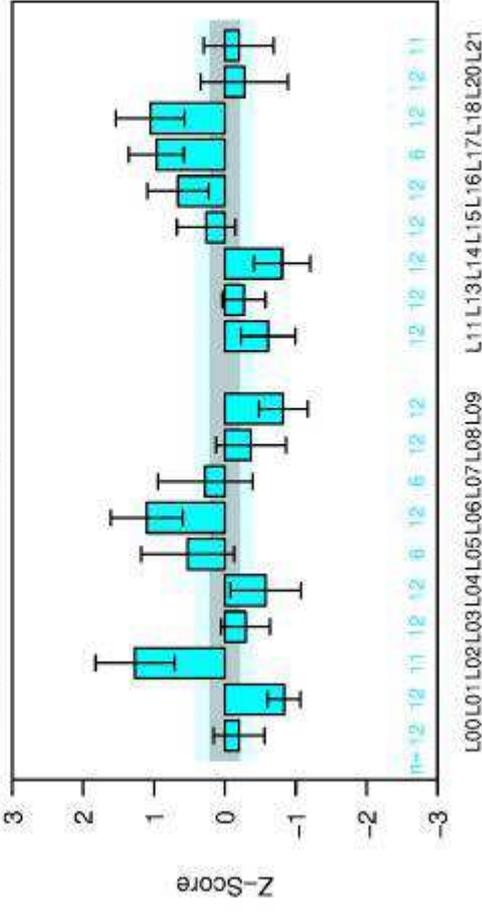
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



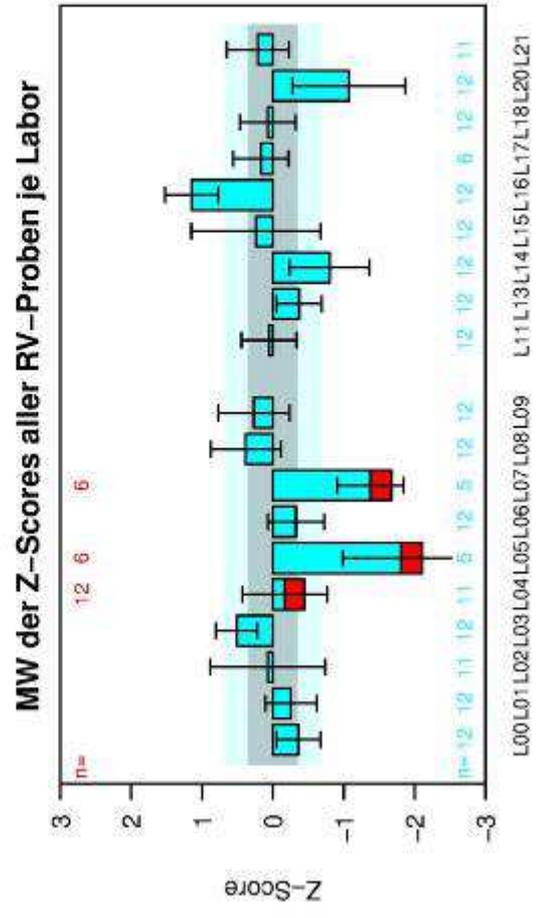
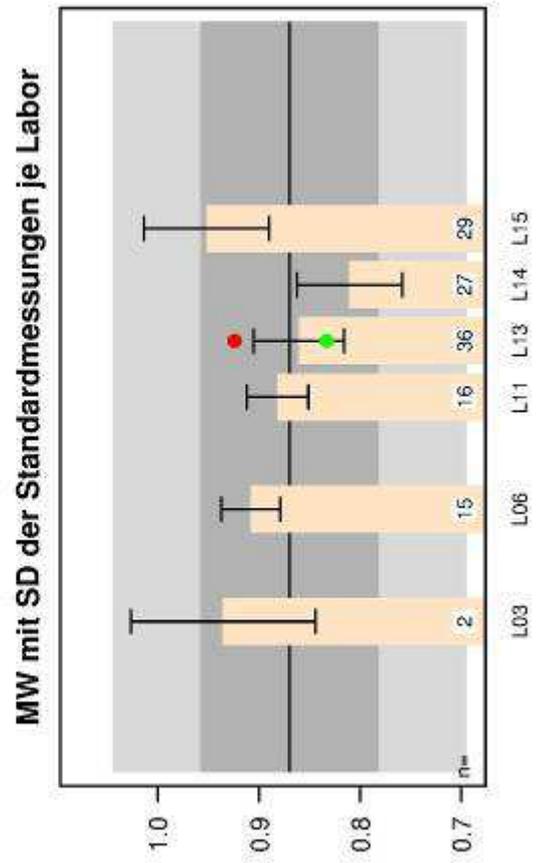
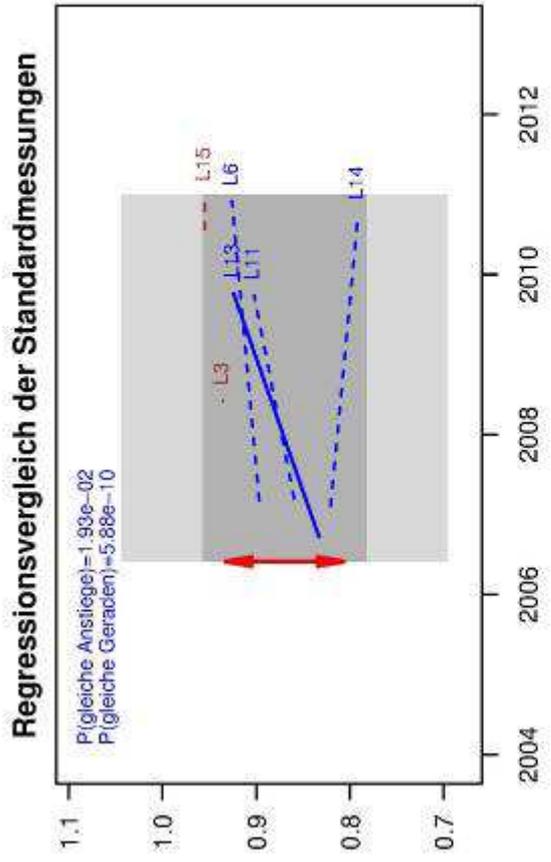
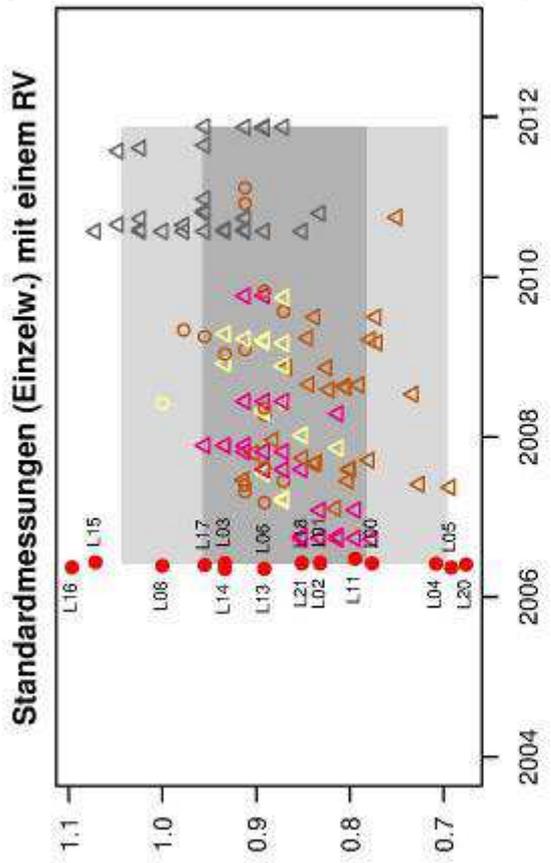
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

10% 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: pH CaCl2 (H) , Parameter : H+(x 10³)

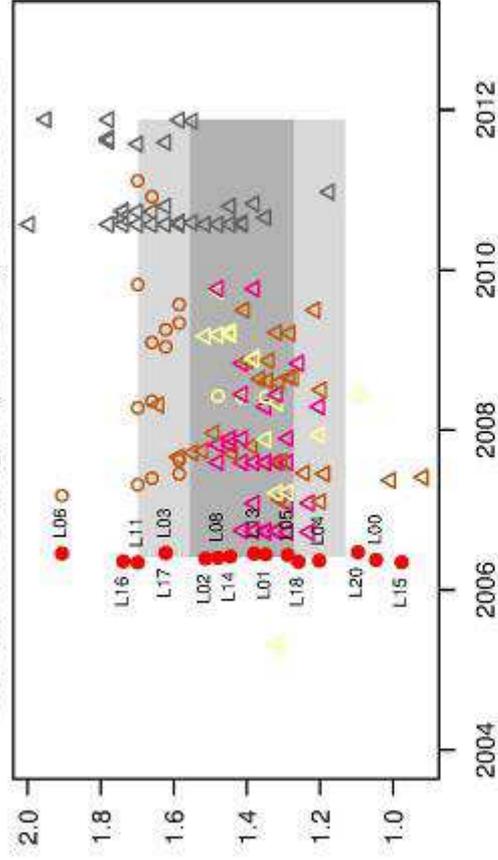


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

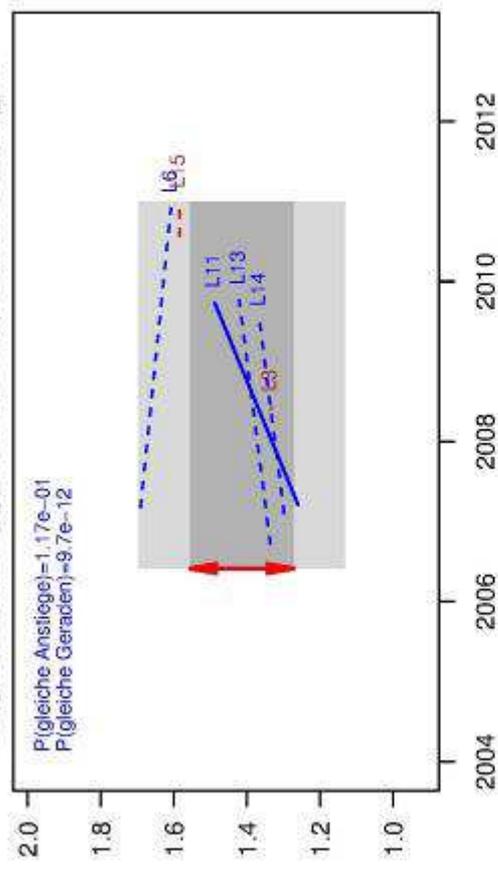
- 10% (grey box)
- 20% (orange box)

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: pH KCl (H) , Parameter : $H+(x 10^3)$

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

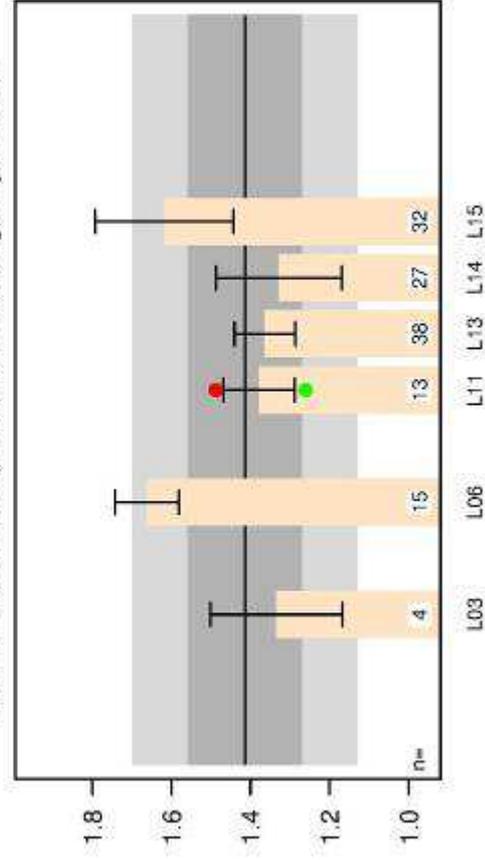


Regressionsvergleich der Standardmessungen



- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

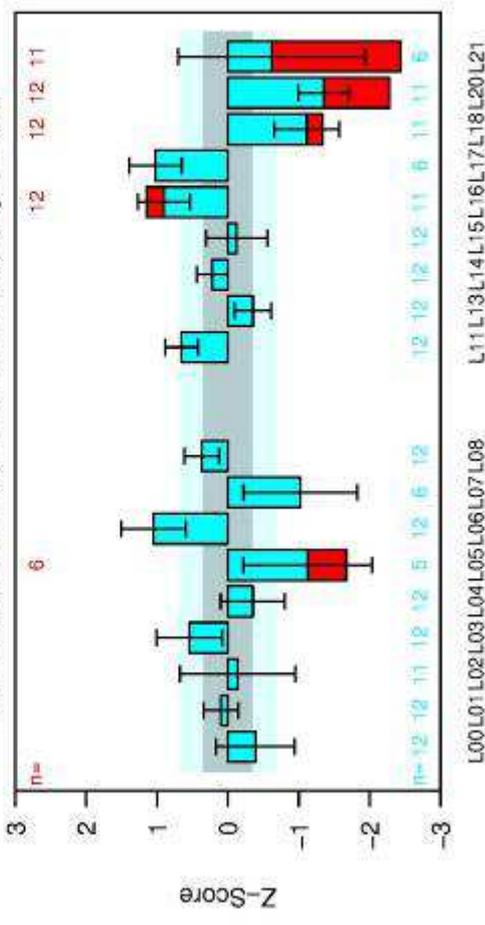


Tabelle 12a: Bewertung der Ergebnisse der pH-Messungen and Böden und Humus)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
pH H ₂ O (B) / H+(x 10 ³)		mittel	9	20	60	nein	Leichte Abnahme
pH CaCl ₂ (B) / H+(x 10 ³)		niedrig	9	20	80	nein	nein
pH KCl (B) / H+(x 10 ³)		mittel	9	10	60	nein	leichte Zunahme
pH H ₂ O (H) / H+(x 10 ³)		mittel	6	21	60	nein	
pH CaCl ₂ (H) / H+(x 10 ³)		mittel	6	10	25	nein	
pH KCl (H) / H+(x 10 ³)		mittel	6	18	35	nein	

Tabelle 12b: Bewertung der Ergebnisse der pH-Messungen and Böden und Humus) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
pH H ₂ O (B) / H ₊ (x 10 ³)	L1, L4, L18, L20	L0 (sn), L11 (n), L21 (n)	L3, L13, L14, L11 (>15), L0 (>20), L6 (>20), L8 (>20), L15 (>20), L21 (>20)				
pH CaCl ₂ (B) / H ₊ (x 10 ³)	L1, L4, L18, L20	L21 (n), L3 (h), L15 (sh)	L6, L14, L8(>15), L15(>15), L0(>20), L21(>20)			L3 (h)!A	
pH KCl (B) / H ₊ (x 10 ³)	L1, L4, L18, L20	L15 (sh)	L6, L8, L14, L15, L21(>15), L0(>20)	L6 (A), L11 (Z)		L6 (h)!	
pH H ₂ O (H) / H ₊ (x 10 ³)	L0, L1, L4, L8, L18, L20, L21	L6 (sh), L15 (h)	L14, L15	L14 (A), L15 (Z)		L2 (h)!, L6 (h)!, L18 (h)!	L6 (h)
pH CaCl ₂ (H) / H ₊ (x 10 ³)	L0, L1, L4, L8, L18, L20, L21			L13 (Z)		L20 (n)!, L16 (h)!	
pH KCl (H) / H ₊ (x 10 ³)	L0, L1, L4, L8, L18, L20, L21	L6 (h), L15 (h)	L3, L14, L15	L11 (Z)		L18 (n)!, L20 (n)!A, L6 (h)!	L6 (h)

7.2.8 Bewertung der Ergebnisse der Messungen des wässrigen 1:2-Extrakts von Böden (WEX)

Da bei der BZE II nur der Parameter NO_3 im wässrigen 1:2-Extrakt verpflichtend war und ausgewertet wird, soll ausführlich nur auf diesen Parameter eingegangen werden. Die Ergebnisse der übrigen Parameter sind – soweit mindestens 5 Labore Daten geliefert haben - dennoch aufgelistet und die Ergebnisse in den Tabellen zusammengefasst.

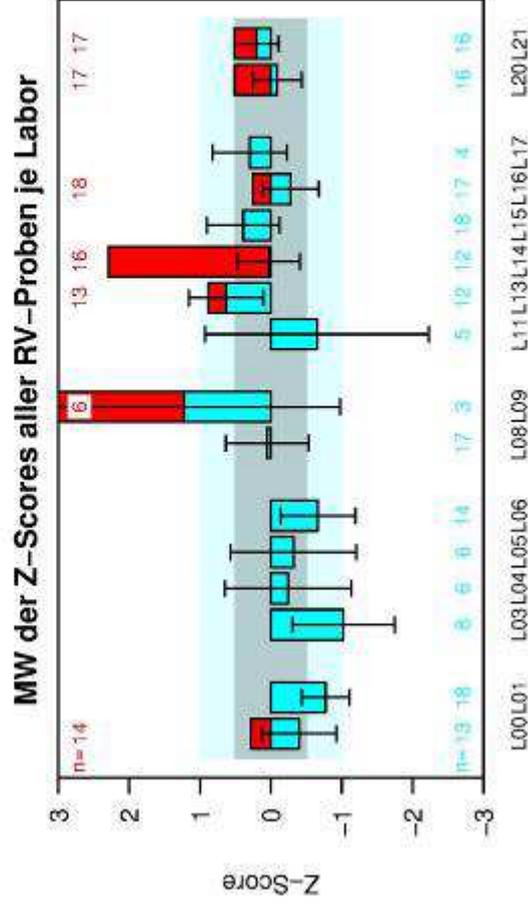
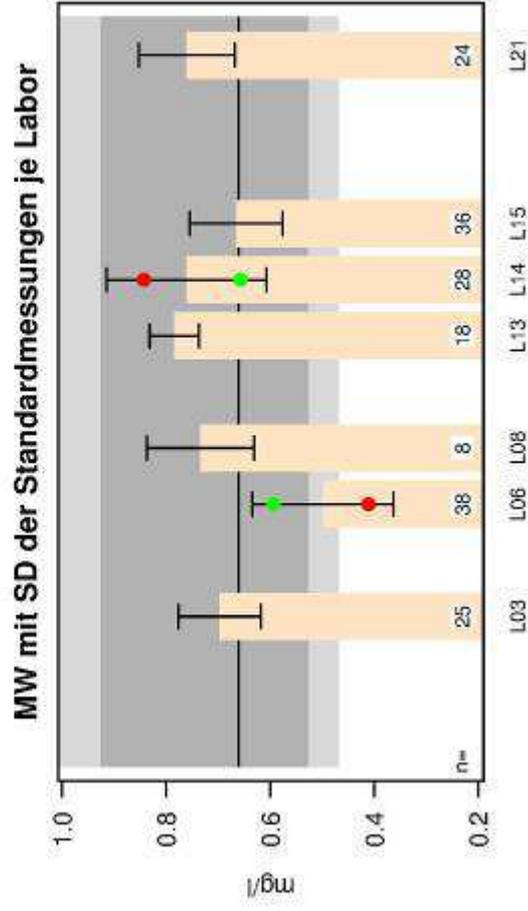
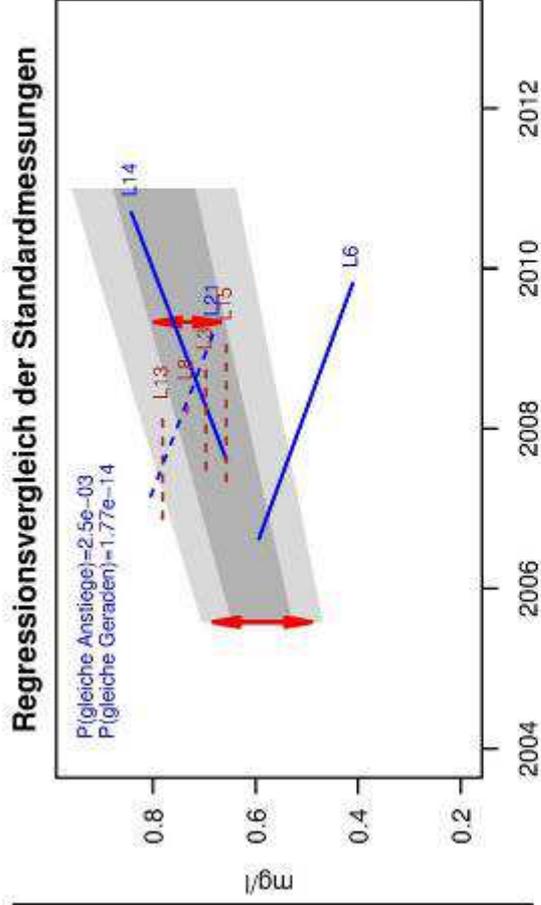
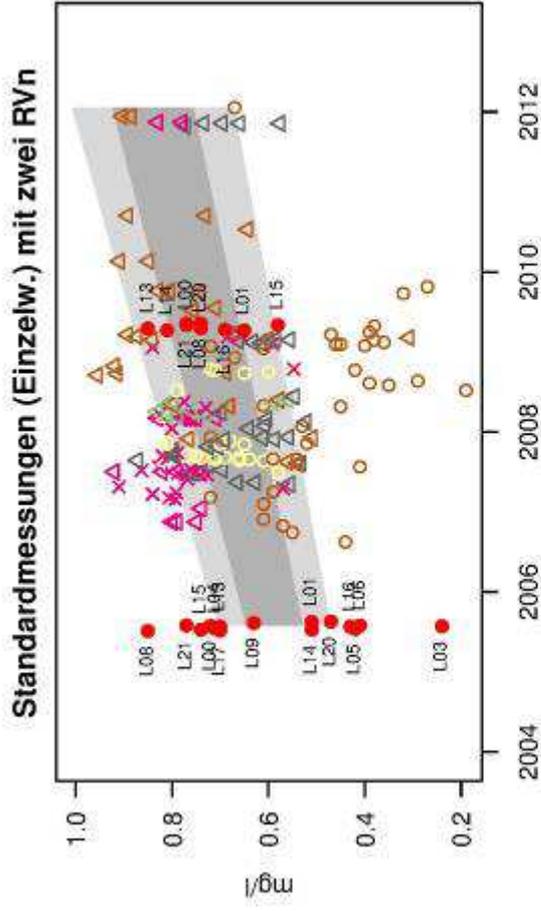
Die Bewertung des Parameters NO_3 ist beim mitgeführten Standard nicht besonders aussagekräftig, da der Gehalt relativ niedrig ist (0,65 mg/l) und zudem ein leichter Trend zu Veränderungen des Standards mit der Zeit vorhanden zu sein scheint.

Die laborinterne relative Standardabweichung liegt zwischen 6 und 30 %, was sicher auch an den oben angeführten Gründen liegt.

Vorbehaltlich dieser Einschränkungen liegt die Streuung der Mittelwerte der Standardmessungen im Rahmen von +/- 15 %. Labor 6 findet die niedrigsten Werte, die 15 % unter dem Mittelwert aller Labore liegen. Dies bestätigt sich tendenziell bei den Ringversuchen. Hier fällt allerdings Labor 3 deutlich stärker auf mit im Mittel etwa 20 % niedrigeren Werten.

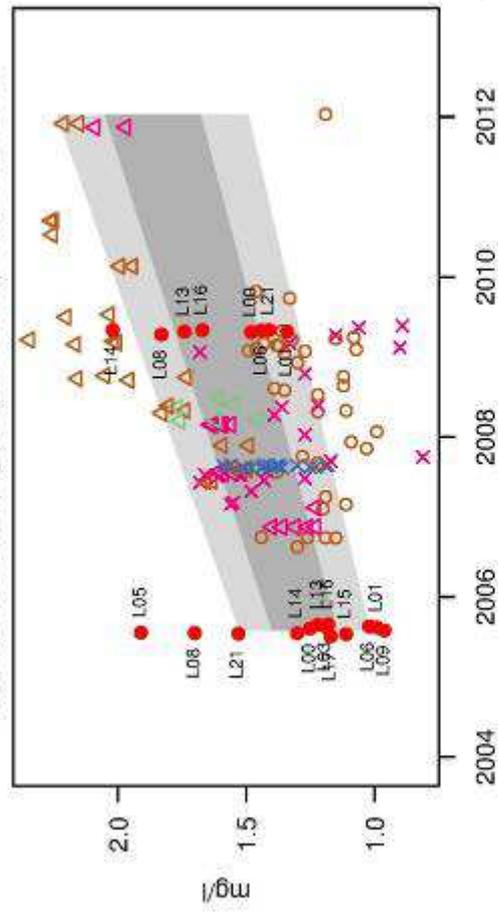
Insgesamt sollte davon ausgegangen werden, dass die NO_3 -Gehalte des wässrigen 1:2-Extraktes im Rahmen einer Variation von +/- 15 % bundesweit verglichen werden können.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B) , Parameter : NO3-N

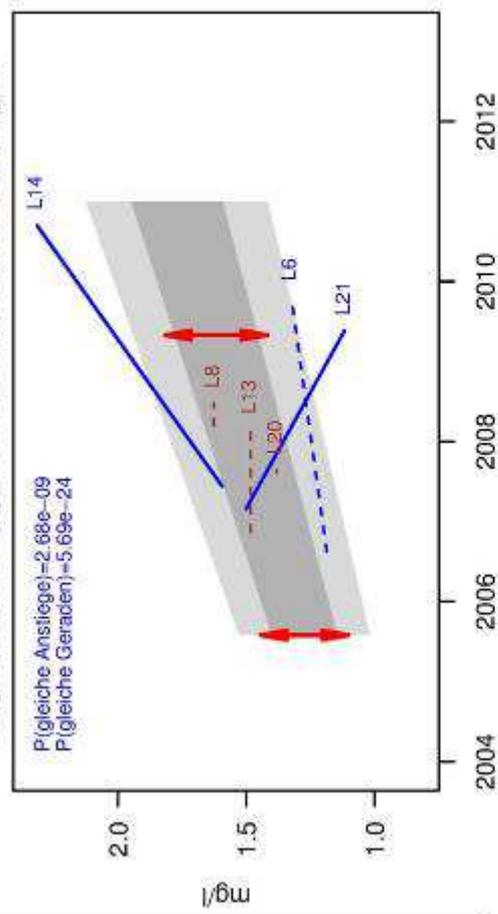


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B), Parameter: AI

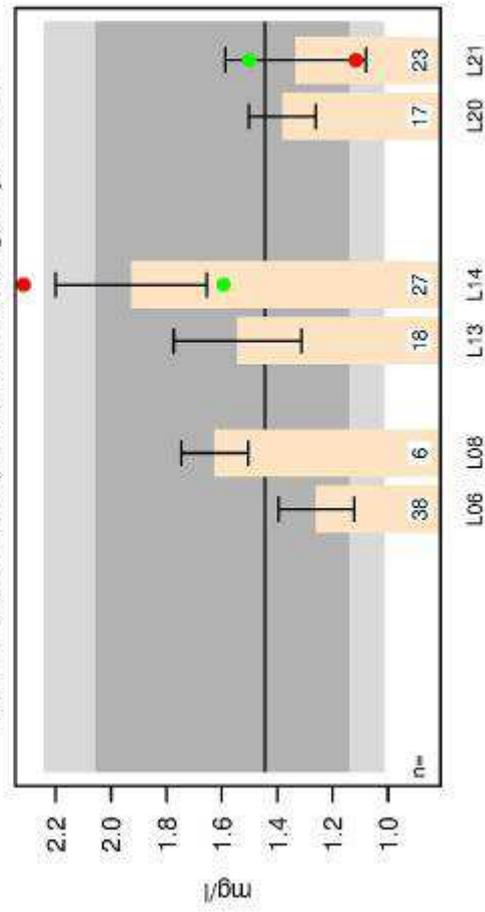
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



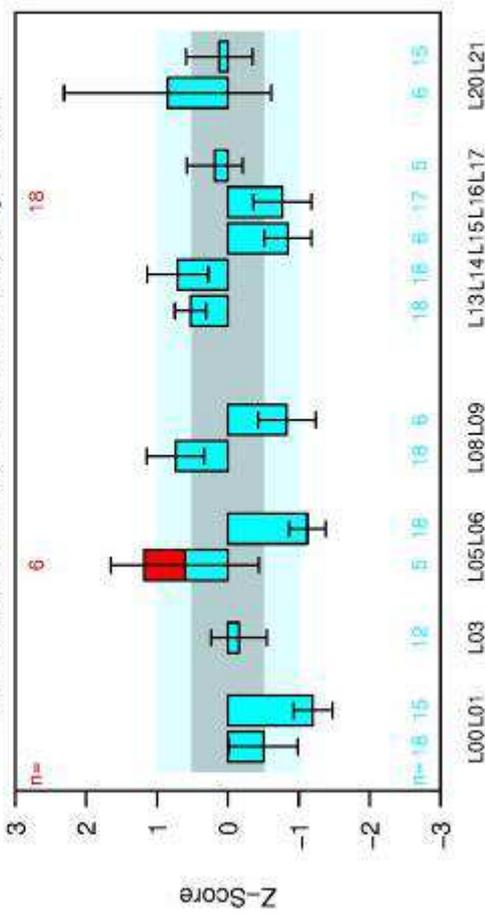
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



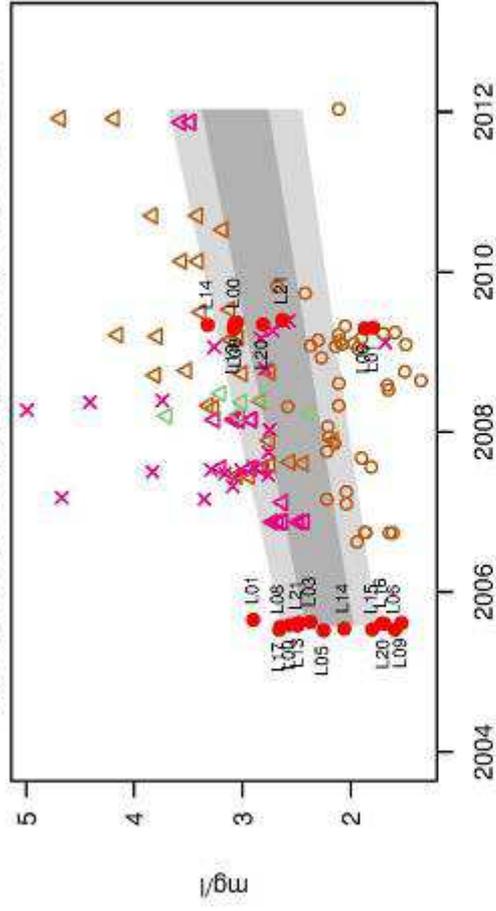
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



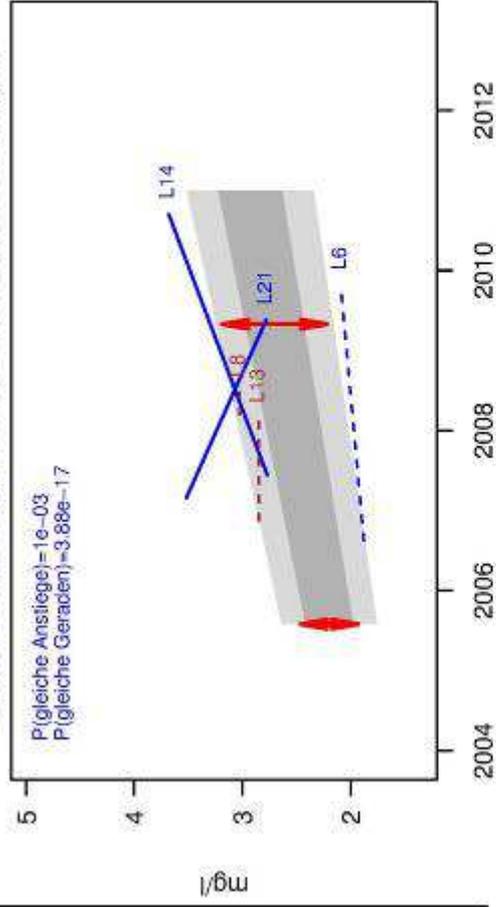
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B) , Parameter : Ca

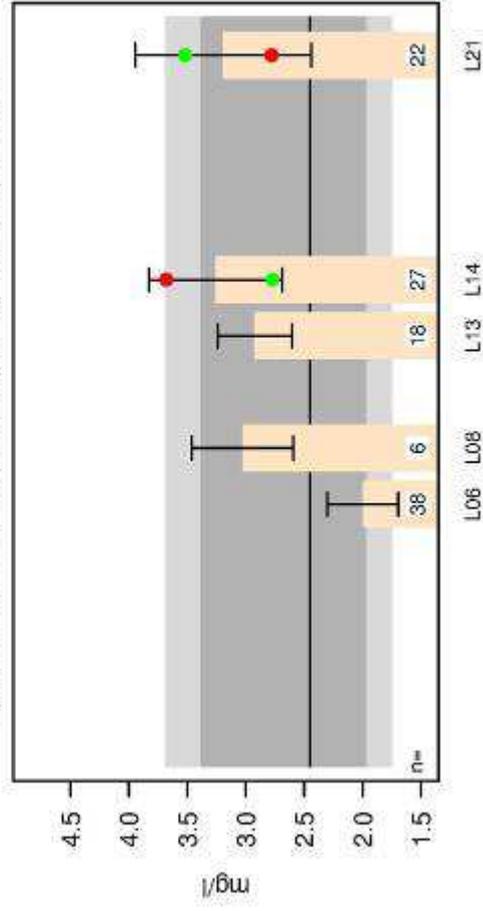
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



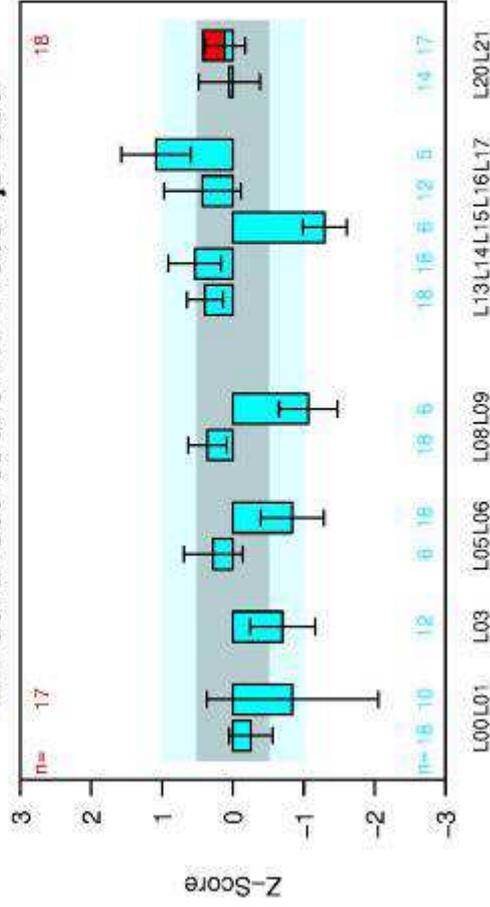
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



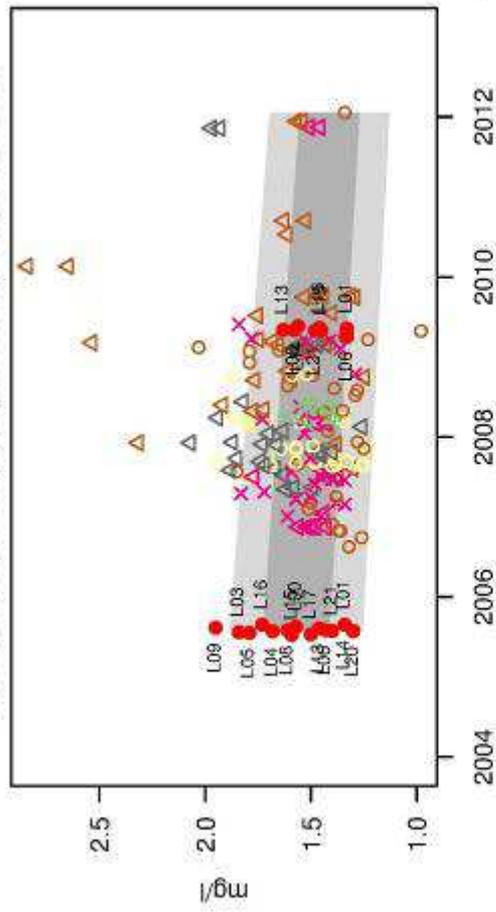
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



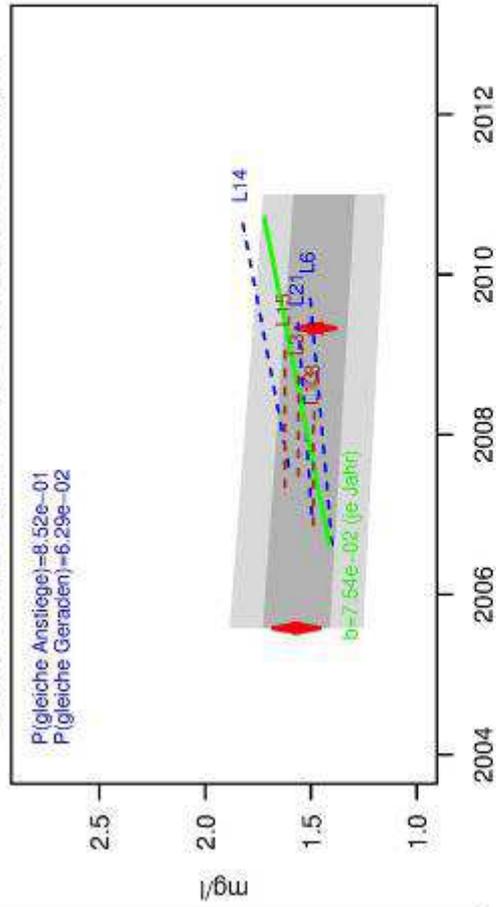
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B), Parameter: CI

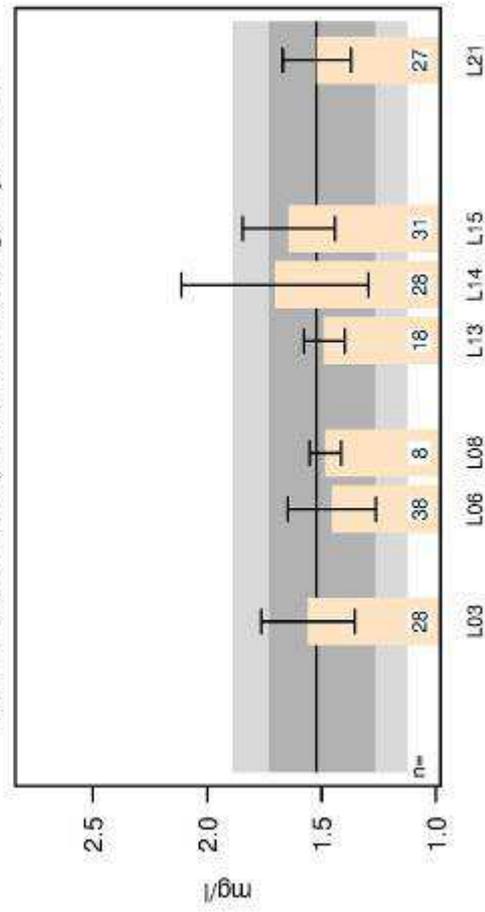
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



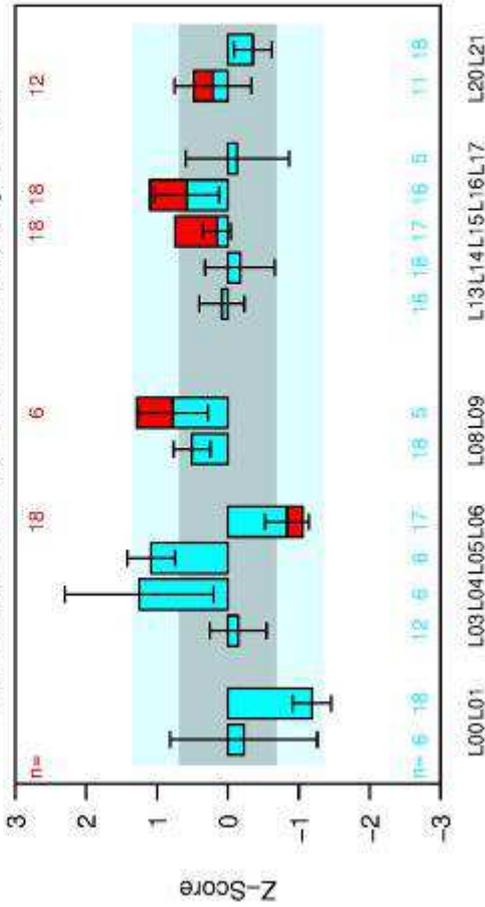
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

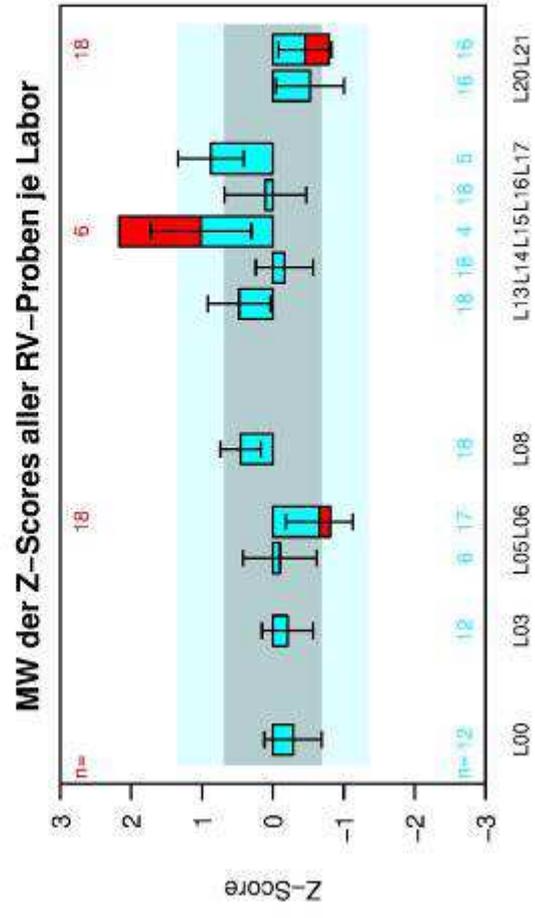
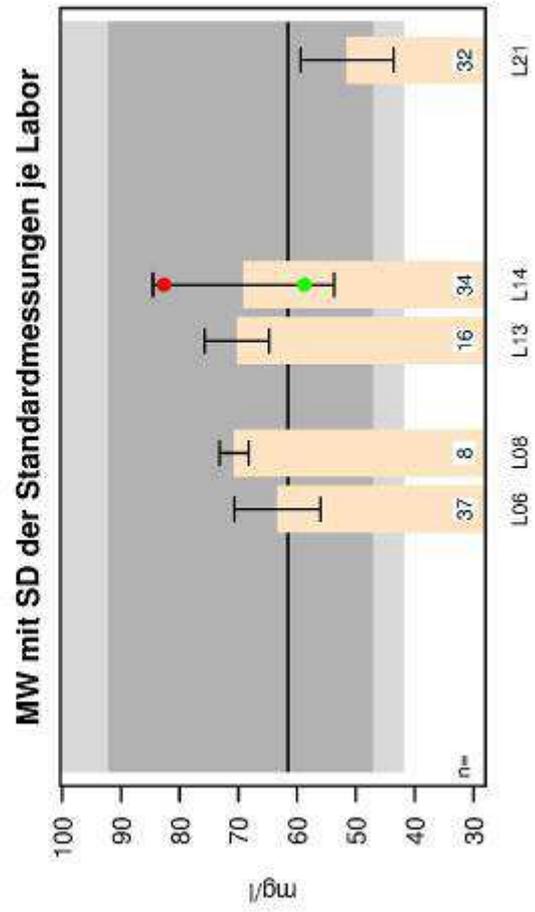
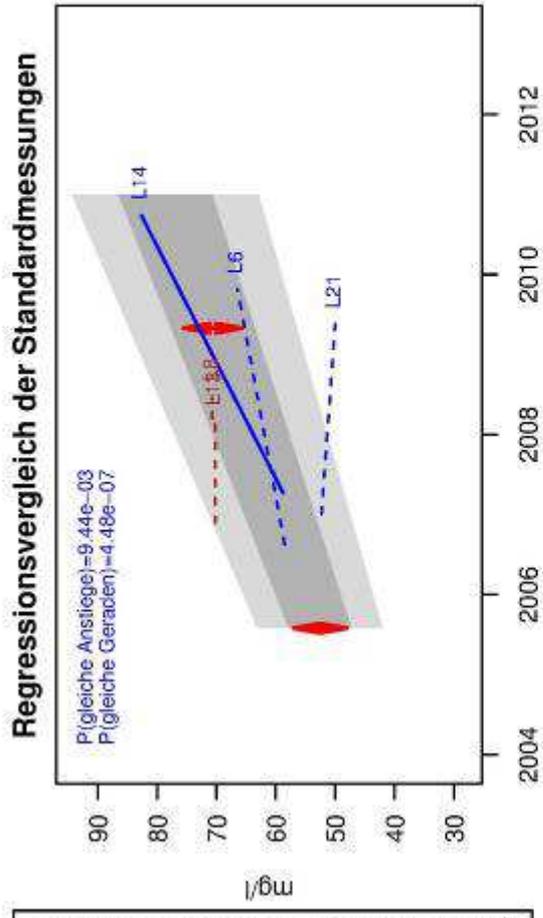
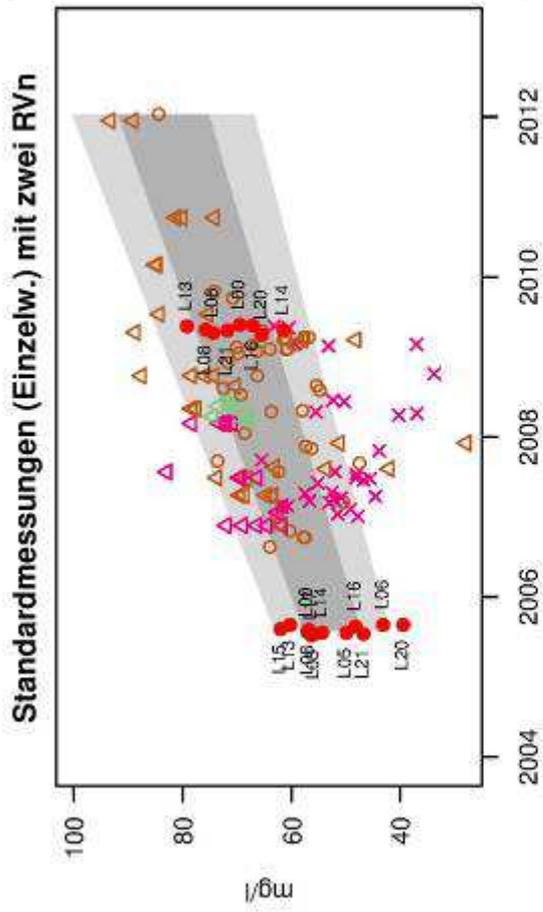


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



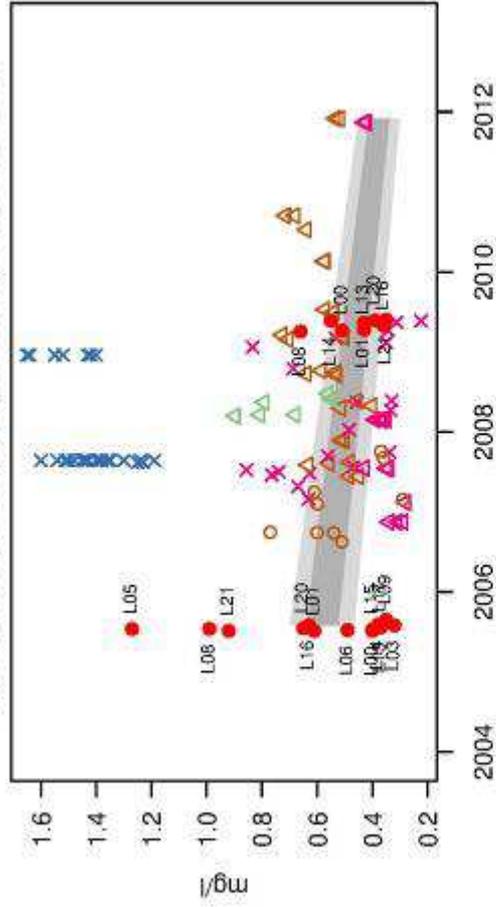
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B) , Parameter : DOC

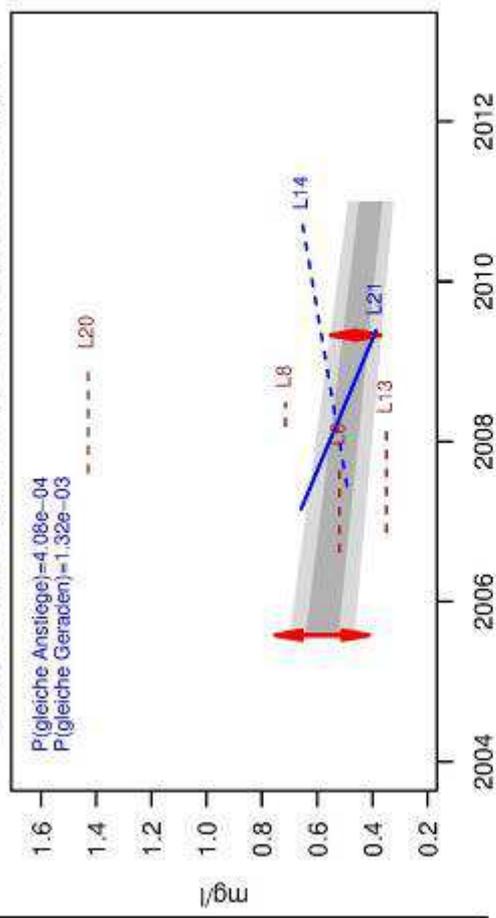


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B), Parameter: Fe

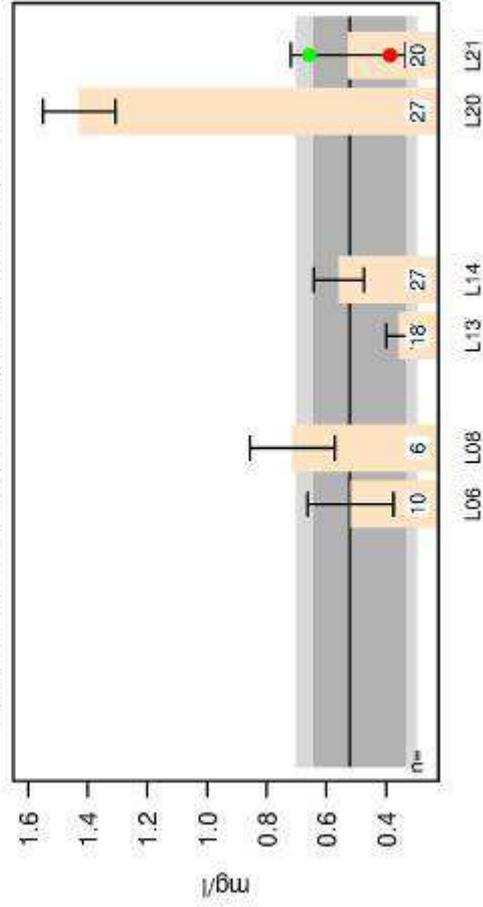
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



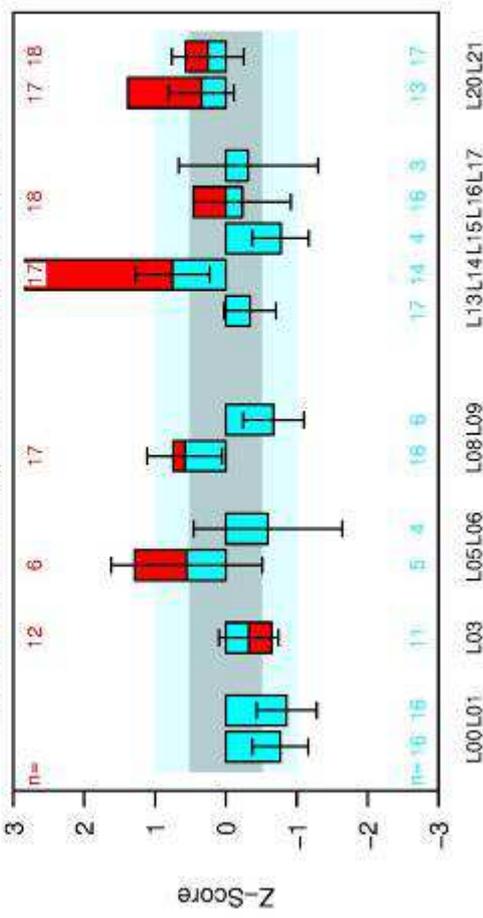
Regressionsvergleich der Standardmessungen



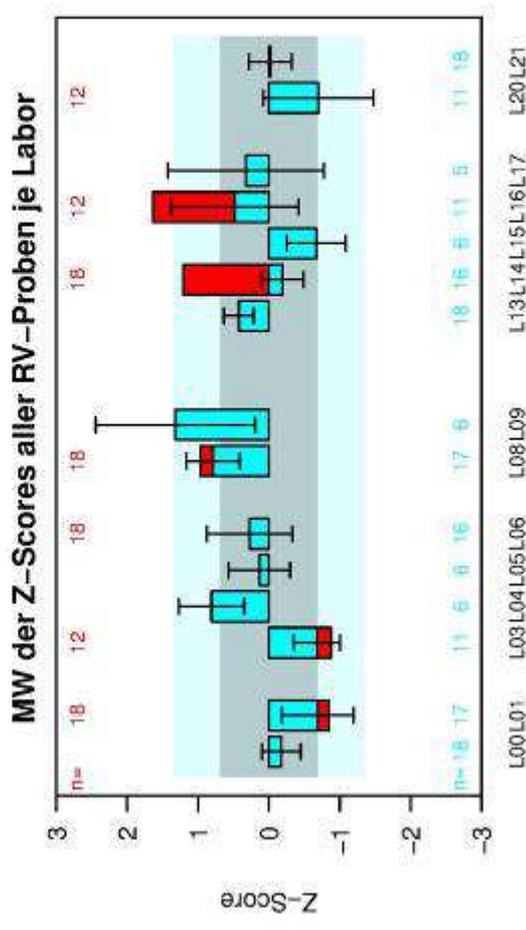
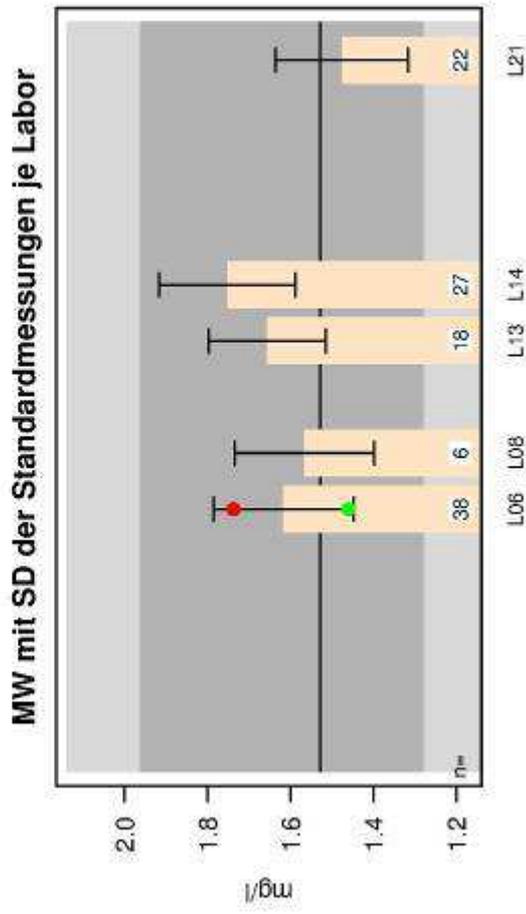
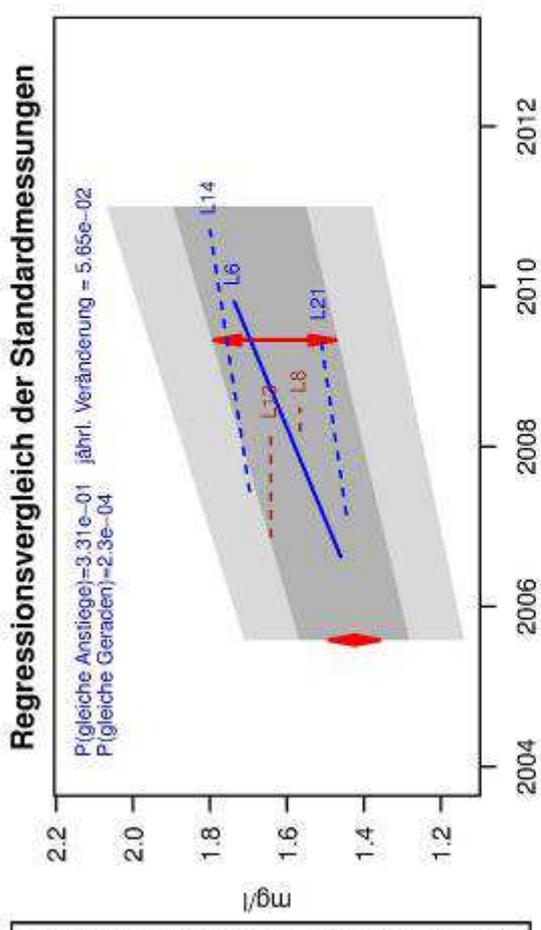
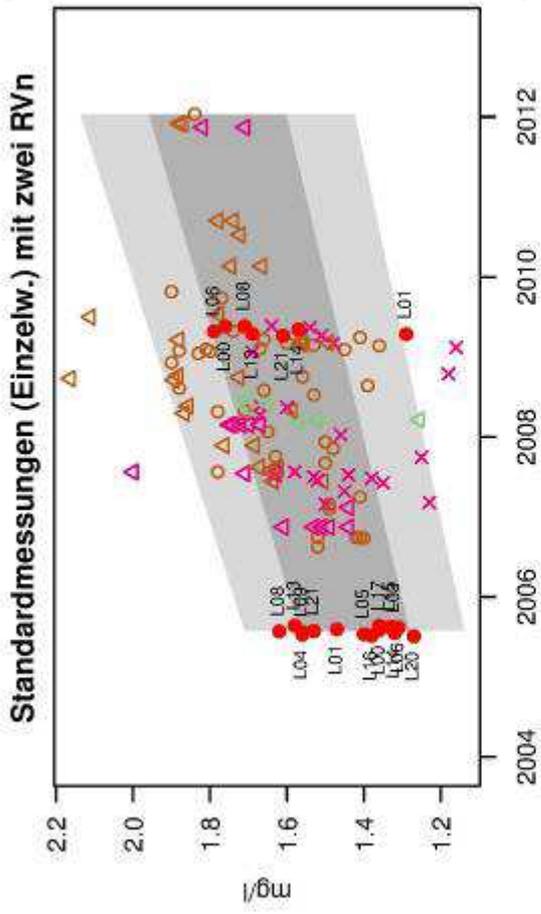
MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B) , Parameter : K

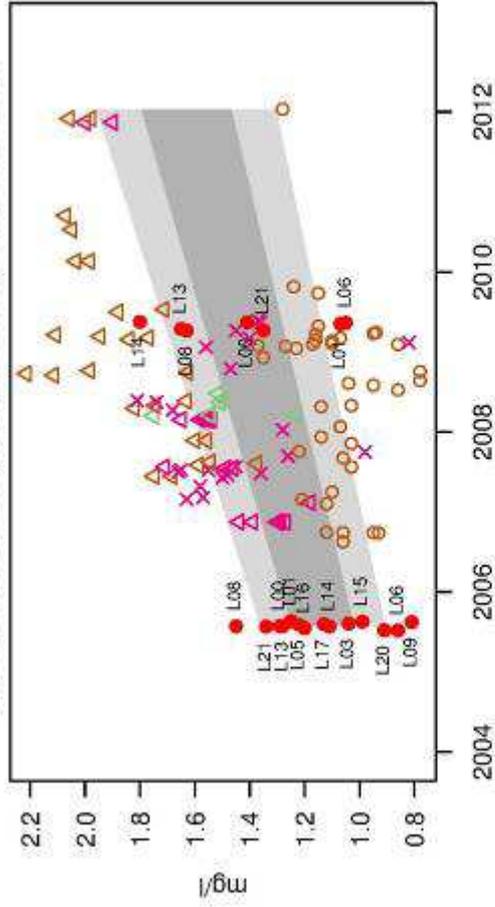


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

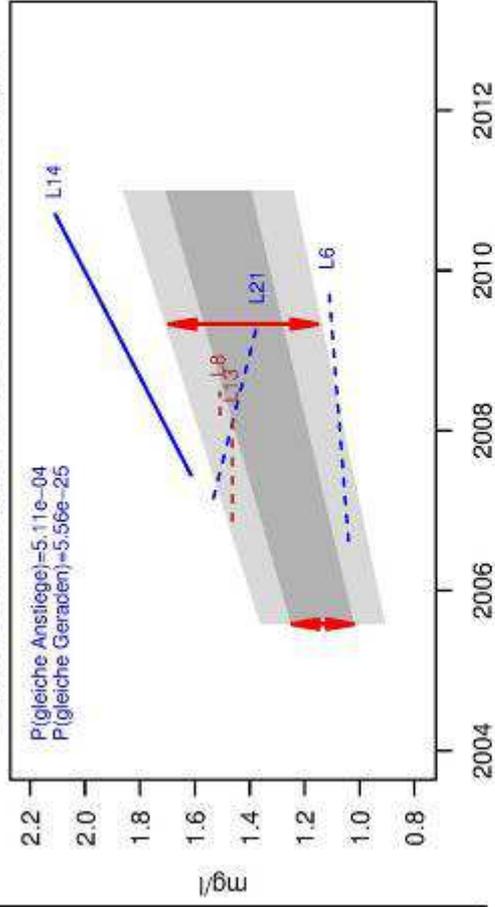
- 10% (light gray square)
- 20% (dark gray square)

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B) , Parameter : Mg

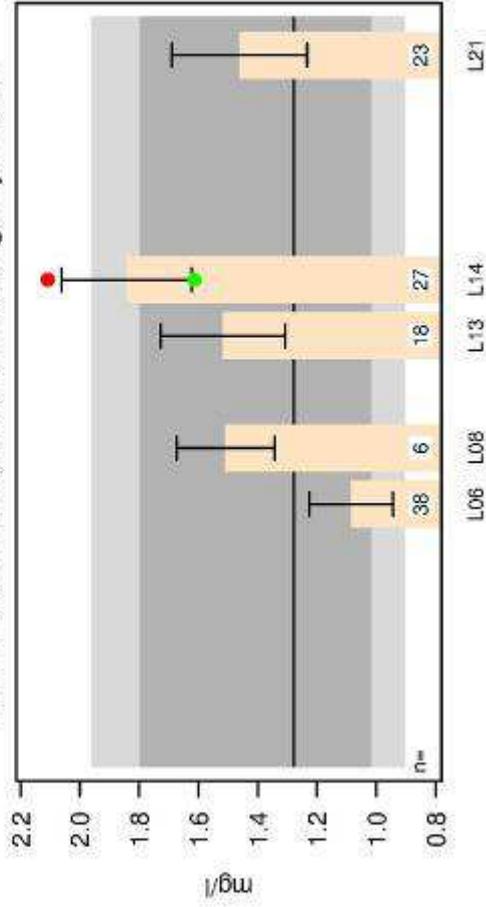
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



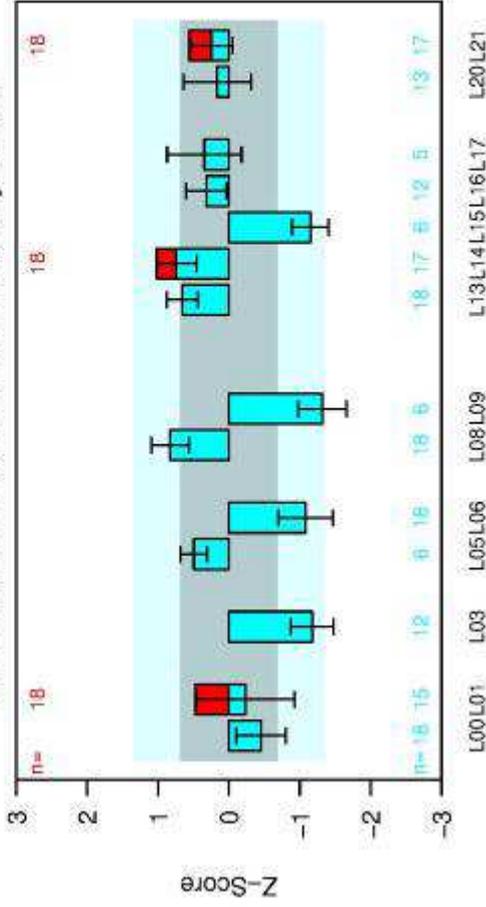
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

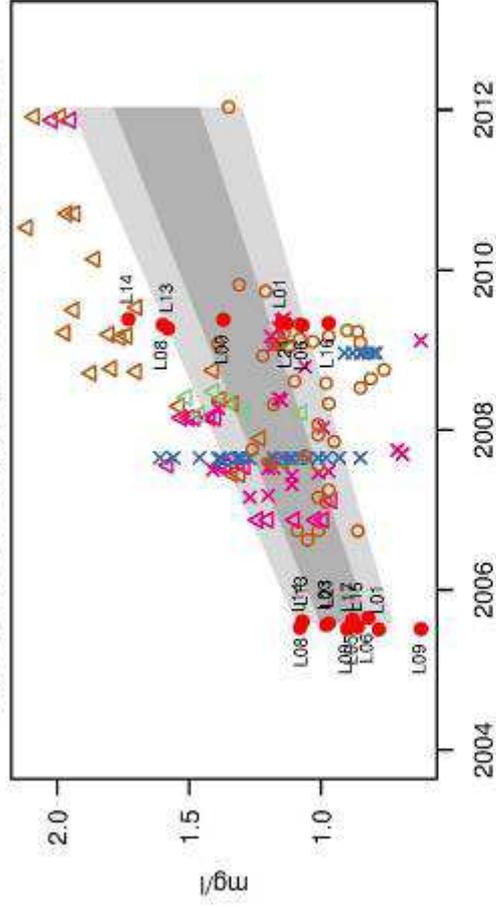


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

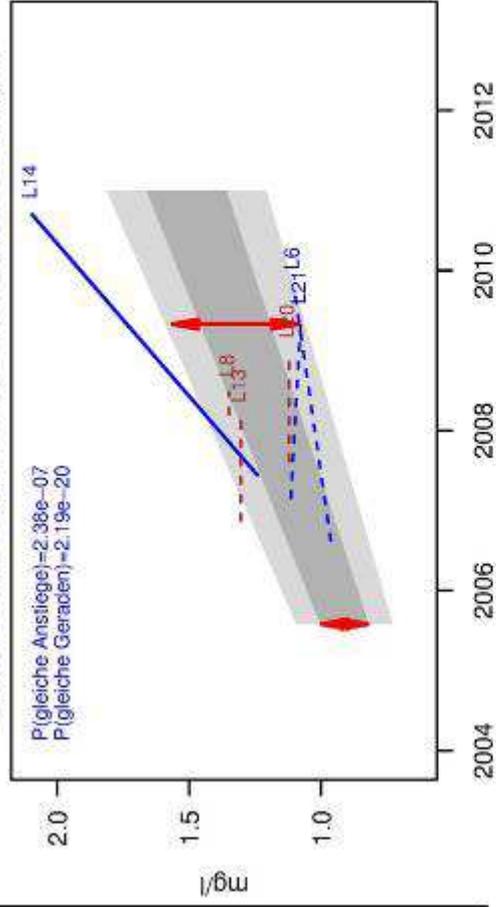
10%
 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B), Parameter: Mn

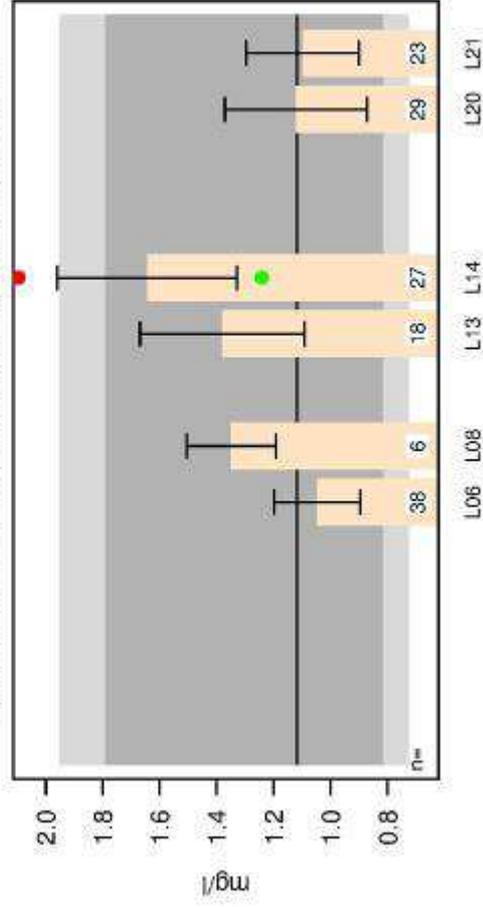
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



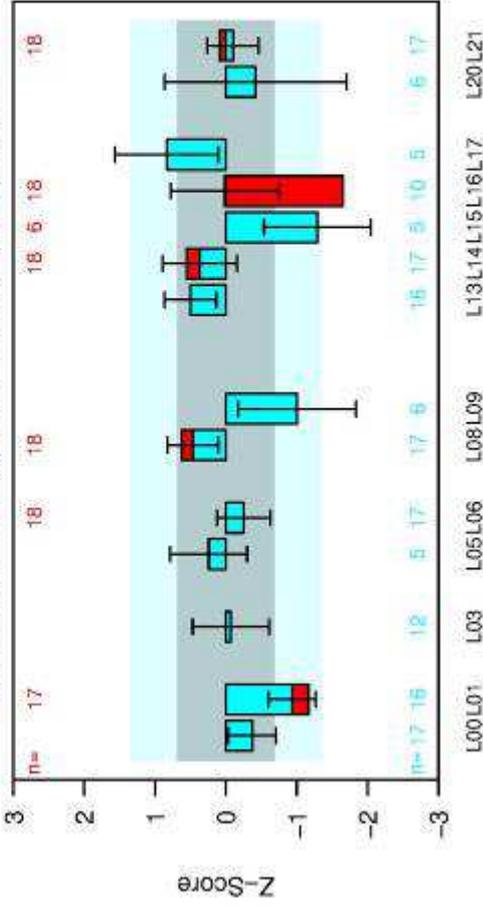
Regressionsvergleich der Standardmessungen



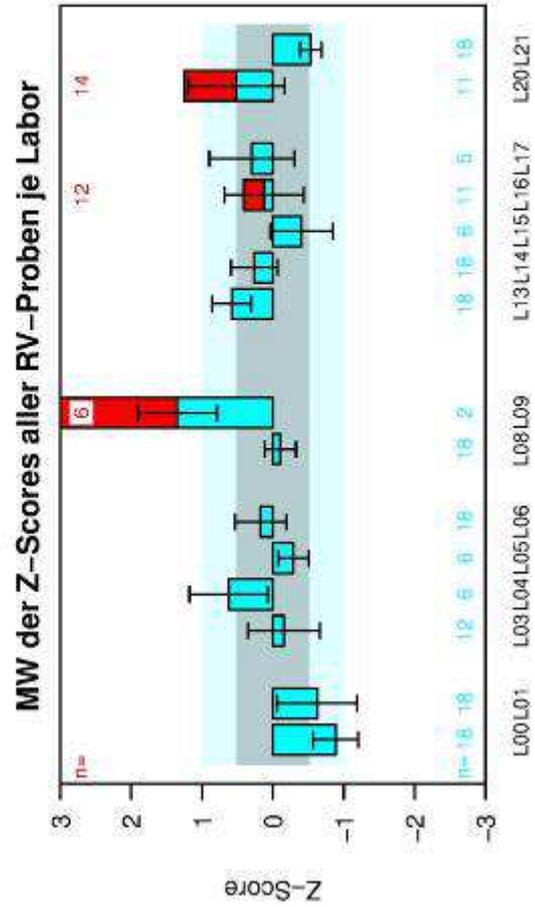
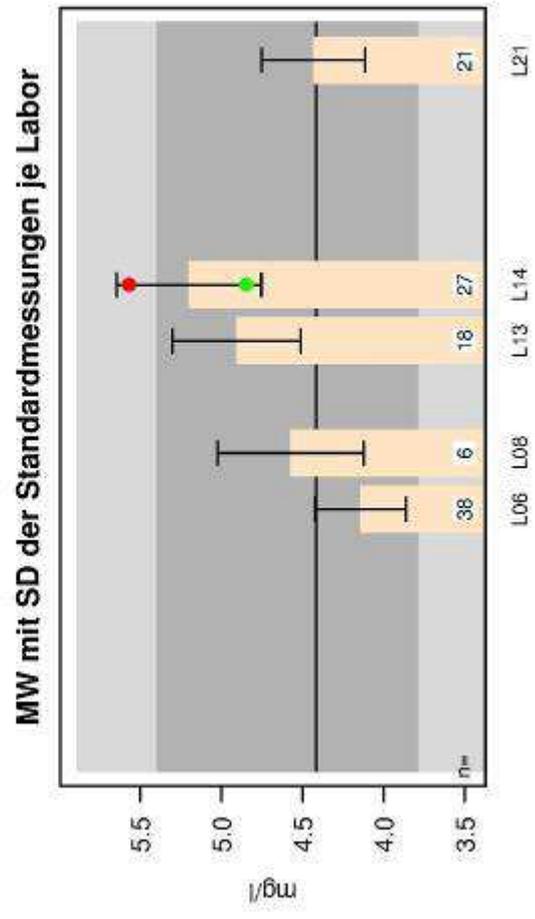
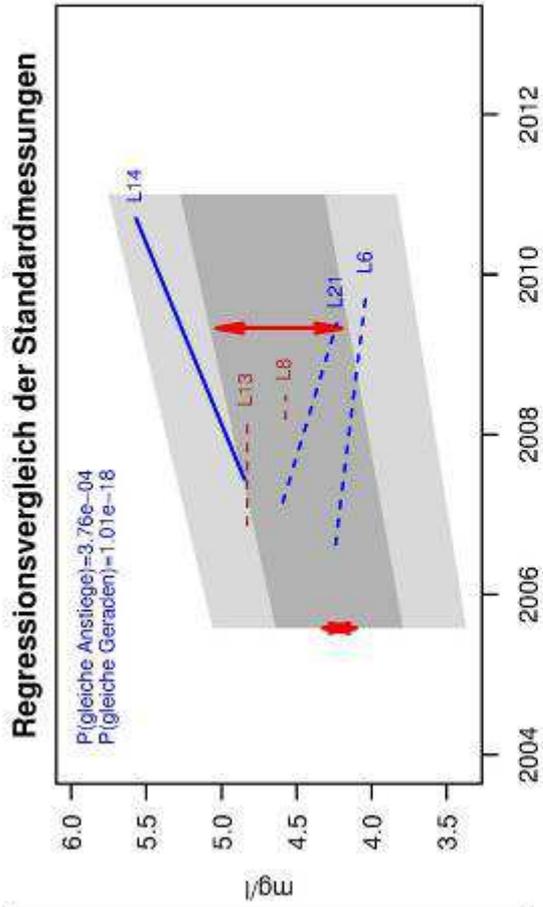
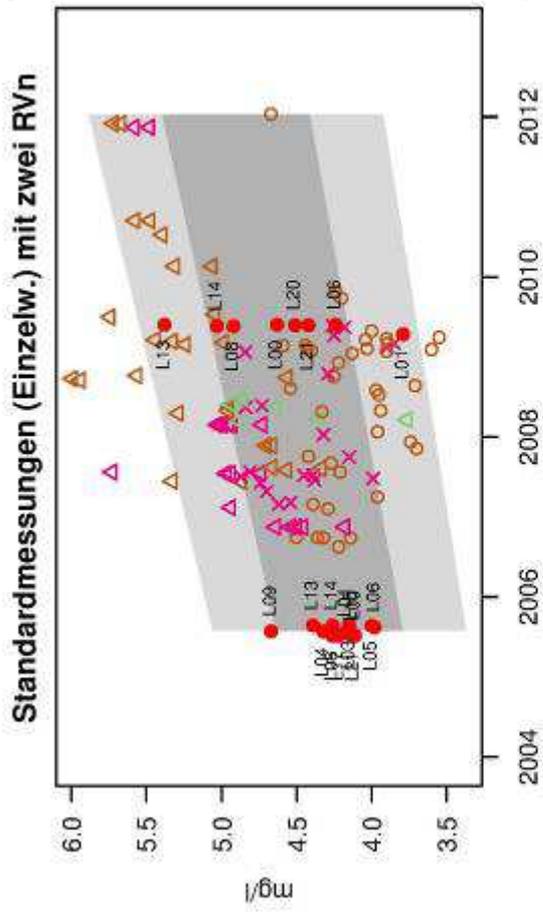
MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



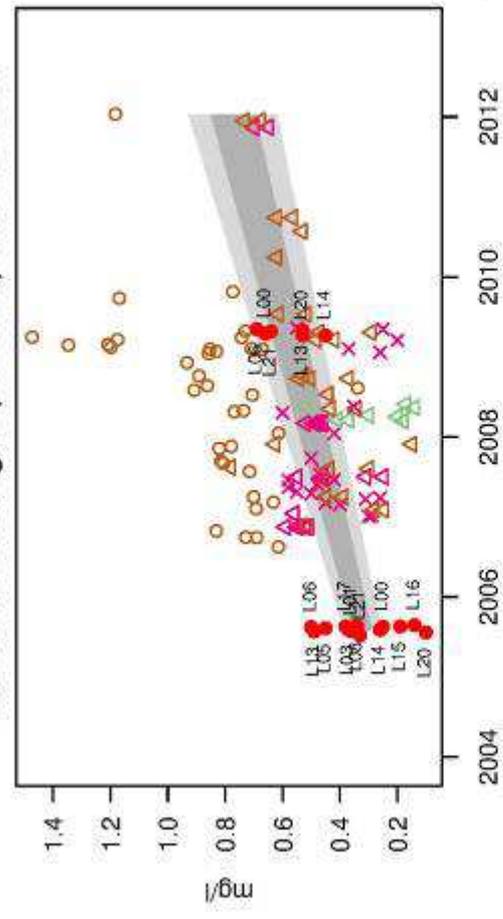
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B) , Parameter : Na



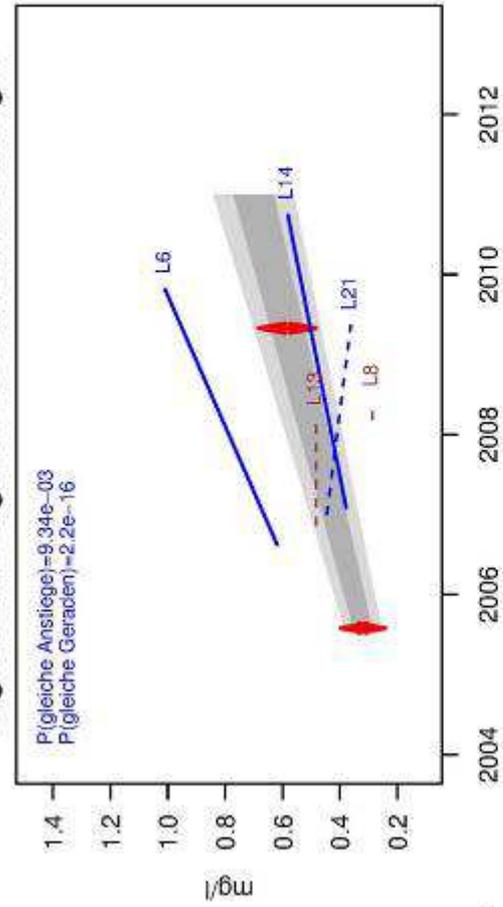
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B) , Parameter : NH4-N

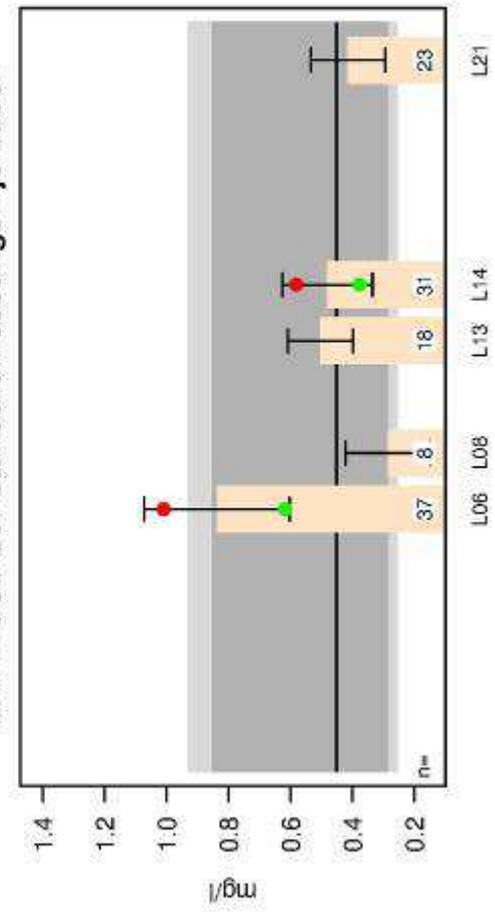
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



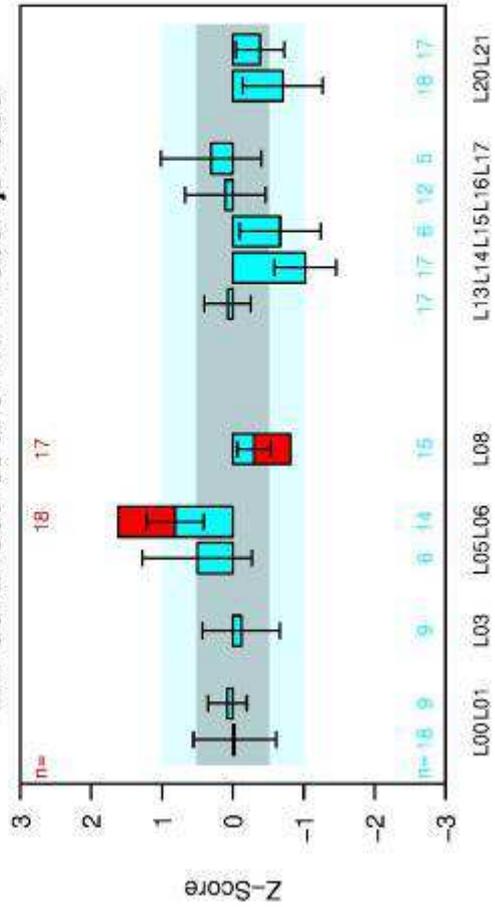
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

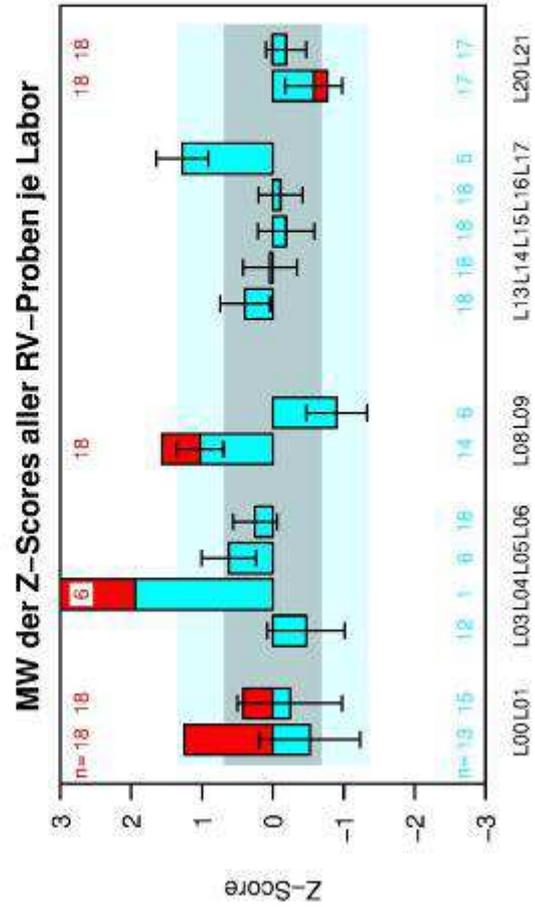
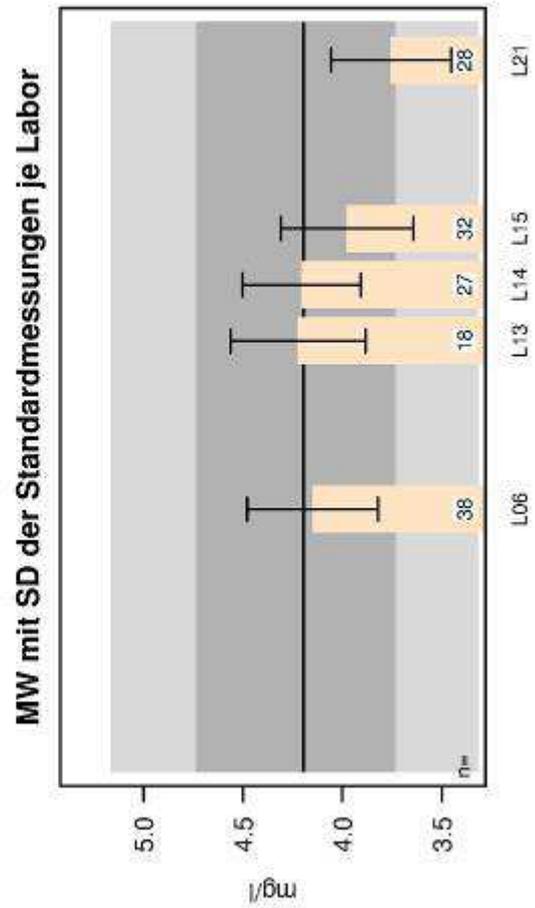
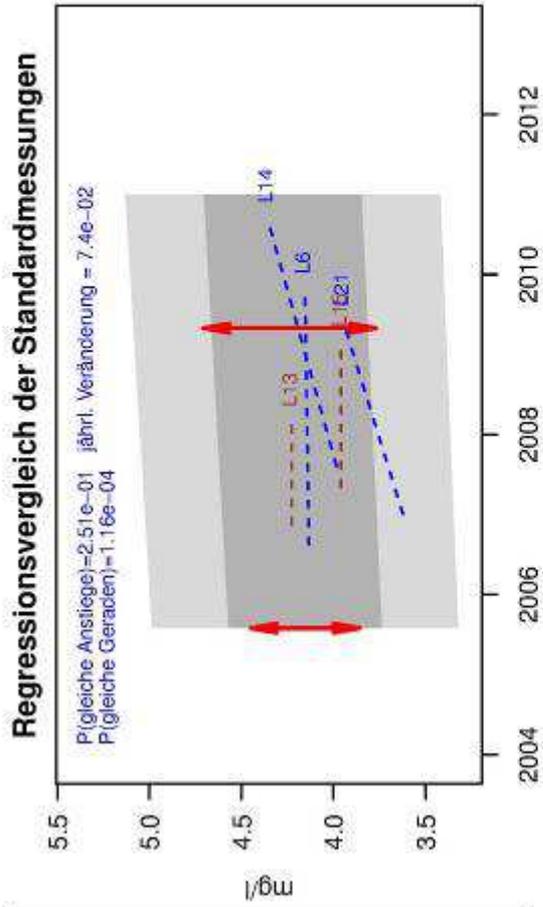
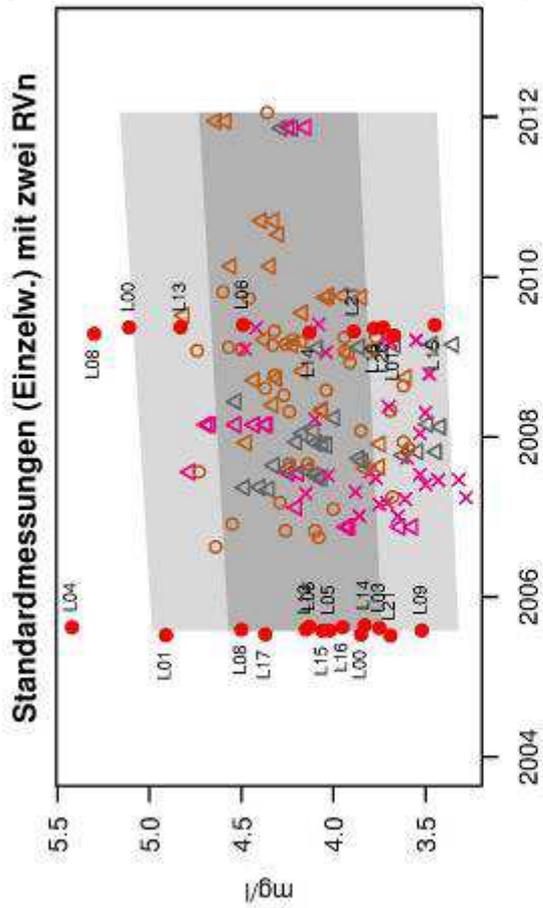


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% ■ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: WEX (B) , Parameter : SO4-S



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10% (light gray box)
- 20% (dark gray box)

Tabelle 13a: Bewertung der Ergebnisse der Messungen des wässrigen 1:2-Extrakts and Böden (WEX)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
WEX (B) / NO3-N	mg/l	niedrig	7	15	50	nein	Zunahme
WEX (B) / Al	mg/l	niedrig	6	10	50	nein	Zunahme
WEX (B) / Ca	mg/l	mittel	5	10	40	nein	leichte Zunahme
WEX (B) / Cl	mg/l	mittel	7	8	25	ja (Z)	leichte Abnahme
WEX (B) / DOC	mg/l	mittel	5	8	35	nein	Zunahme
WEX (B) / Fe	mg/l	niedrig	6	22	80	nein	leichte Abnahme
WEX (B) / K	mg/l	mittel	5	8	25	nein	Zunahme
WEX (B) / Mg	mg/l	mittel	5	15	40	nein	Zunahme
WEX (B) / Mn	mg/l	mittel	6	10	50	nein	Zunahme
WEX (B) / Na	mg/l	mittel	5	10	25	nein	leichte Zunahme
WEX (B) / NH4-N	mg/l	niedrig	5	10	60	nein	Zunahme
WEX (B) / SO4-S	mg/l	mittel	5	10	25	nein	leichte Zunahme

Tabelle 13b: Bewertung der Ergebnisse der Messungen des wässrigen 1:2-Extrakts and Böden (WEX) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
WEX (B) / NO3-N	L0, L1, L4, L11, L18, L20	L6 (n)	L3, L8, L15, L21, L6(>20), L14(>20)	L6 (A), L14 (Z)	L3 (n)!		
WEX (B) / Al	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18	L14 (h)	L6, L13, L14, L21(>15)	L21 (A), L14 (Z)	L1 (n)!, L6 (n)!		
WEX (B) / Ca	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18, L20		L8, L13, L6(>15), L14(>15), L21(20)	L21 (A), L14 (Z)			
WEX (B) / Cl	L0, L1, L4, L11, L18, L20		L3, L6, L15, L14(>20)		L1 (n)		
WEX (B) / DOC	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18, L20		L6, L21(>15), L14(>20)	L14 (Z)			
WEX (B) / Fe	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18	L20 (sh)	L13, L14(>15), L6(>20), L8(>20), L21(>20)	L21 (A)			
WEX (B) / K	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18, L20		L6, L8	L6 (Z)			
WEX (B) / Mg	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18, L20	L14 (h)	L6, L8, L13, L14, L21(>15)	L14 (Z)	L3 (n), L6 (n)		
WEX (B) / Mn	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18	L14 (h)	L6, L8, L14(>15), L21(>15), L13(>20), L20(>20)	L14 (Z)			
WEX (B) / Na	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18, L20			L14 (Z)			
WEX (B) / NH4-N	L0, L1, L3, L4, L11, L15, L18, L20	L6 (h)	L6(>20), L8(>20), L13(>20), L14(>20), L21(>20)	L6 (Z), L14 (Z)	L14 (n)		
WEX (B) / SO4-S	L0, L1, L3, L4, L8, L11, L18, L20				L8 (h)		

7.2.9 Bewertung der Ergebnisse der Korngrößenbestimmungen (KORN)

Bei den Fraktionen der Korngrößenbestimmung ist die relative Standardabweichung innerhalb der Labore sehr unterschiedlich und nicht parameterbezogen. So haben 2 Labore (L1, L15) bei allen Parametern interne relative Standardabweichungen unter 13 %, während die übrigen Labore für einzelne, jeweils unterschiedliche Parameter interne relative Standardabweichungen bis zu 40 % haben.

Da nur 5 Labore Daten ihrer Standardmessungen geliefert haben, sind die Aussagen zur Vergleichbarkeit der BZE-Daten unsicher. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die meisten Daten im Rahmen von +/- 20 % vergleichbar sind. Allerdings gibt es einzelne Labore, die für einzelne Parameter deutlich stärker als 20 % abweichen. Es fällt auf, dass die internen Streuungen oft genau so groß sind wie die Streuungen zwischen den Laboren; auch sind die Variationen bei den Mittelwerten der Z-Scores der Ringversuche ungewöhnlich hoch. All das spricht dafür, dass für die Korngrößenbestimmung die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit nicht so groß ist wie bei den meisten chemischen Parametern.

Bei der Ton-Fraktion fällt am meisten Labor 6 mit einem 16 % höheren Mittelwert der Standardmessungen im Vergleich zum Gesamtmittelwert auf; allerdings hat das Labor einen zeitlichen Trend bei den Standardmessungen, der von deutlich zu hohen hin zu normalen Werten geht. Auch bestätigt sich der Trend zu höheren Werten nicht im Ringversuch. Beim Ringversuch hingegen haben die Labore 5 und 14 im Mittel fast 20 % zu niedrige und Labor 3 entsprechend zu hohe Werte. Standardmessungen liegen für diese Labore leider nicht vor. Labor 5 hat keine BZE II-Daten geliefert.

Beim Feinschluff (FU) haben die Labore 0 und 21 einen mehr als 15 % höheren Mittelwert der Standardmessungen als die übrigen Labore. Tendenziell bestätigt sich dies für Labor 21 auch beim Ringversuch, bei Labor 0 hingegen nicht. Labor 5 hat beim Ringversuch im Mittel etwa 15 % zu niedrige Werte; dies Labor hat jedoch keine BZE II-Daten geliefert.

Auch beim Mittelschluff (MU) haben die Labore 0 und 21 einen sogar mehr als 20 % höheren Mittelwert der Standardmessungen als die übrigen Labore. Allerdings wird dieser Trend beim Ringversuch nicht bestätigt. Labor 17 hat beim Ringversuch im Mittel über 20 % zu hohe Werte; dies Labor hat jedoch keine BZE II-Daten geliefert.

Beim Grobschluff (GU) fallen das Labor 0 mit einem 40 % zu hohen und Labor 6 mit einem 40 % zu niedrigen Mittelwert der Standardmessungen auf. Dieser Trend wird beim Ringversuch nicht bestätigt. Hier fallen hingegen die Labore 16 und 20 mit im Mittel ca. 20 % zu niedrigen Ergebnissen auf. Standardmessungen liegen für Labor 20 leider nicht vor; Labor 16 hat keine BZE II-Daten geliefert.

Bei der Feinsandbestimmung (FS) fällt vor allem Labor 0 mit einem fast 30 % zu niedrigen Mittelwert der Standardmessungen auf. Dieser Trend wird beim Ringversuch bestätigt. Labor 16 hat beim Ringversuch tendenziell zu hohe Werte, insbesondere, wenn man die Ausreißer mit einbezieht. Es hat aber keine BZE II-Daten geliefert.

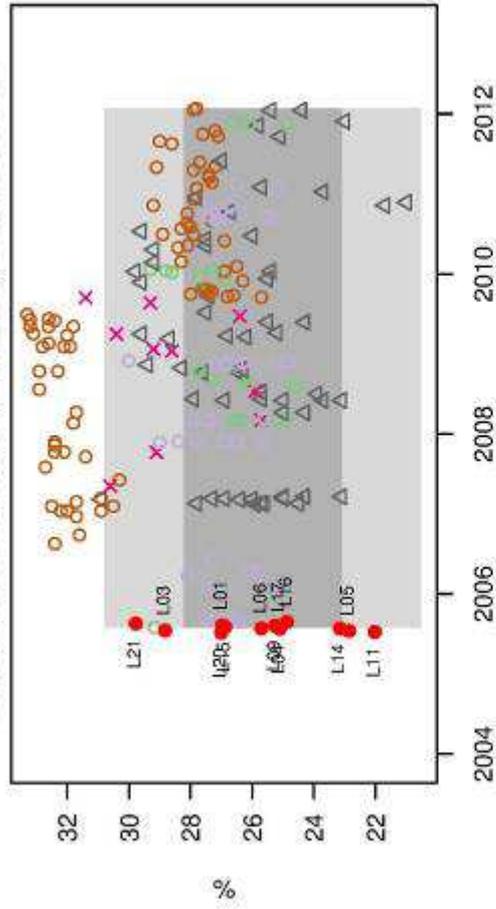
Beim Mittelsand (MS) haben die Labore 0 und 21 einen mehr als 30 % zu niedrigen Mittelwert der Standardmessungen. Einen leichten Trend zu Minderbefunden findet man für diese Labore auch beim Ringversuch; allerdings nicht in dieser Größenordnung.

Auch beim Grobsand (GS) haben die Labore 0 und 21 einen mehr als 40 % zu niedrigen Mittelwert der Standardmessungen. Einen leichten Trend zu Minderbefunden findet man für diese Labore auch beim Ringversuch; allerdings nicht in dieser Größenordnung. Labor 20 findet beim Ringversuch tendenziell mehr als 15 % zu hohe Werte. Standardmessungen liegen für dieses Labor leider nicht vor.

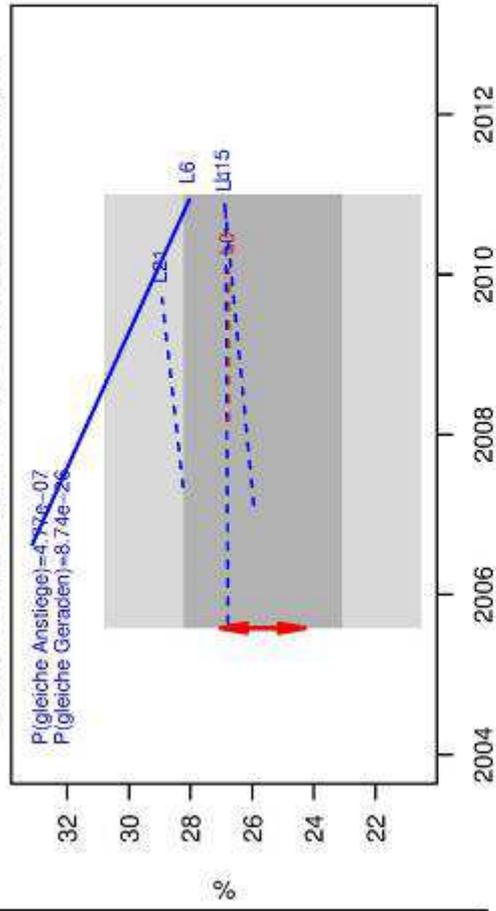
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Bestimmung der Korngrößenparameter mit großen Streuungen behaftet ist. Die BZE II-Daten sind allenfalls im Rahmen von +/- 20 - 30 % vergleichbar. Es fällt auf, dass bei den Standardmessungen die Labore 0 und 21 bei allen Sandfraktionen deutlich zu niedrige und bei den Schlufffraktionen deutlich zu hohe Werte finden. Dieser Trend bestätigt sich zwar nur abgeschwächt auch beim Ringversuch, ist allerdings nur für Labor 0 im Fall des Feinsandes hoch signifikant. Leider liegen von zu wenigen Laboren Standardmessungsdaten vor, so dass eine generelle Aussage zur Qualität der Korngrößenbestimmungsdaten schwierig ist.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KORN (B) , Parameter : TON

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

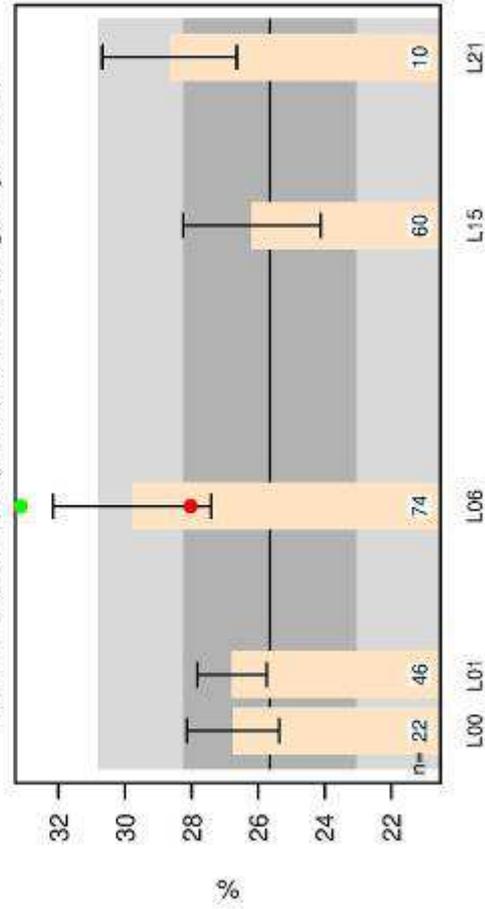


Regressionsvergleich der Standardmessungen

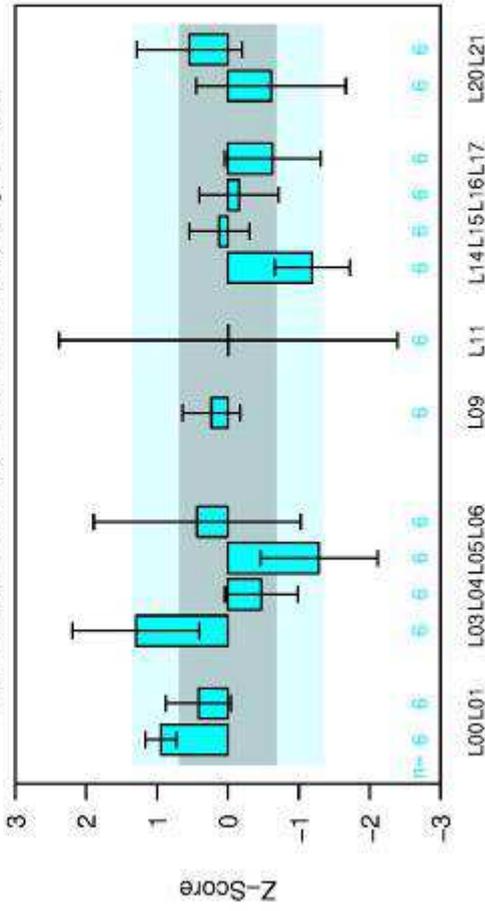


- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor

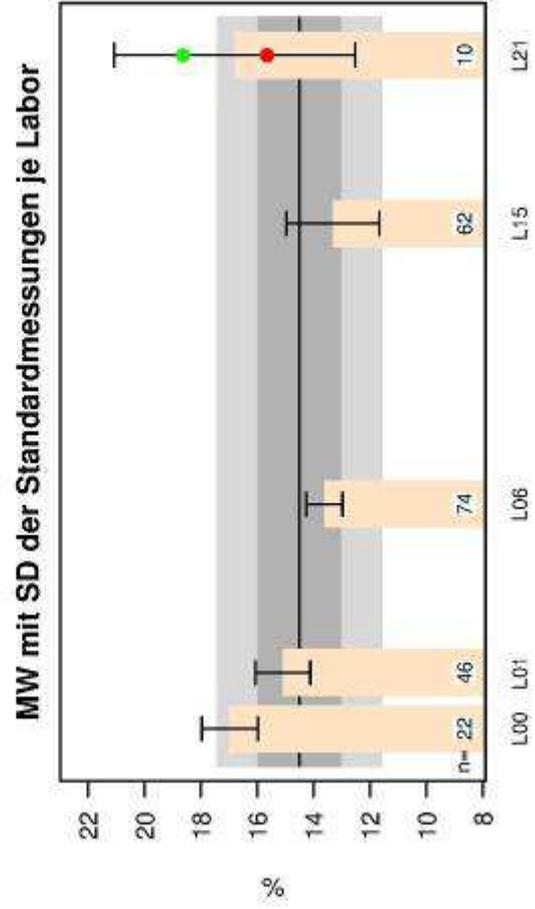
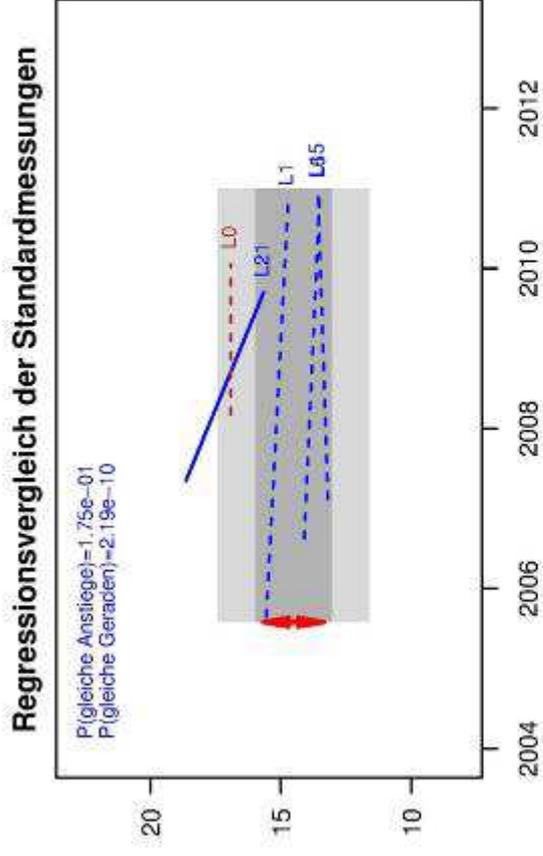
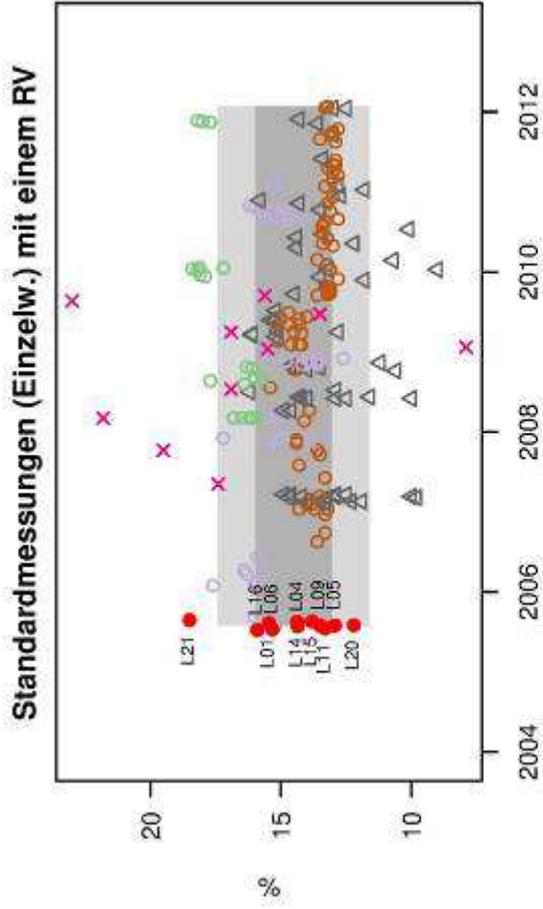


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



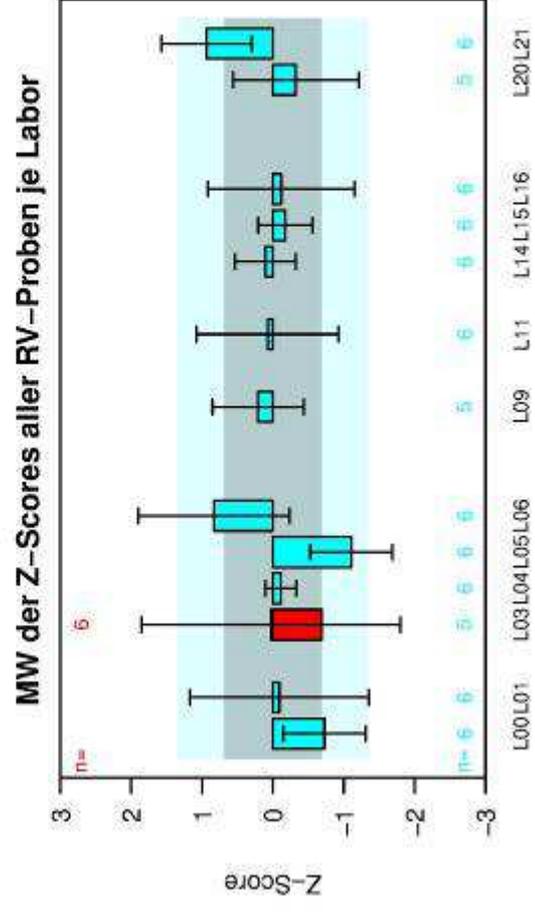
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% ■ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KORN (B) , Parameter : FU



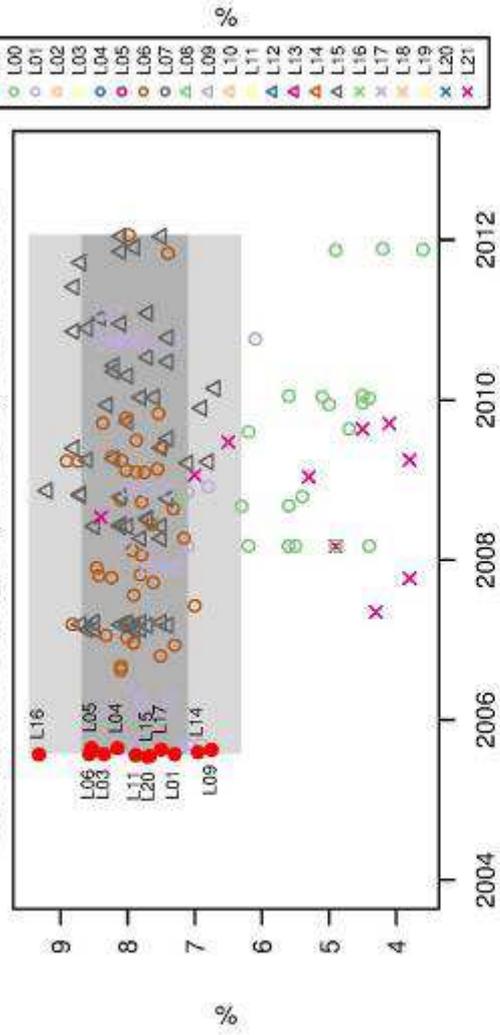
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10% (light gray box)
- 20% (dark gray box)

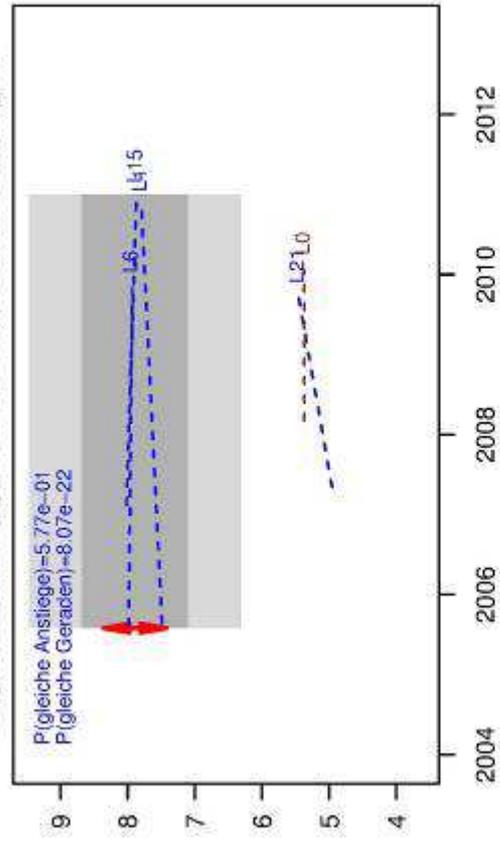


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KORN (B), Parameter: MS

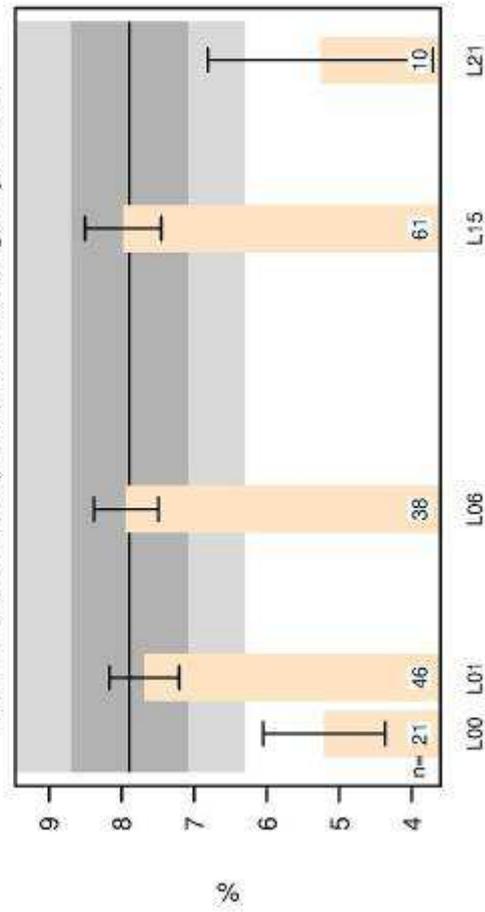
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



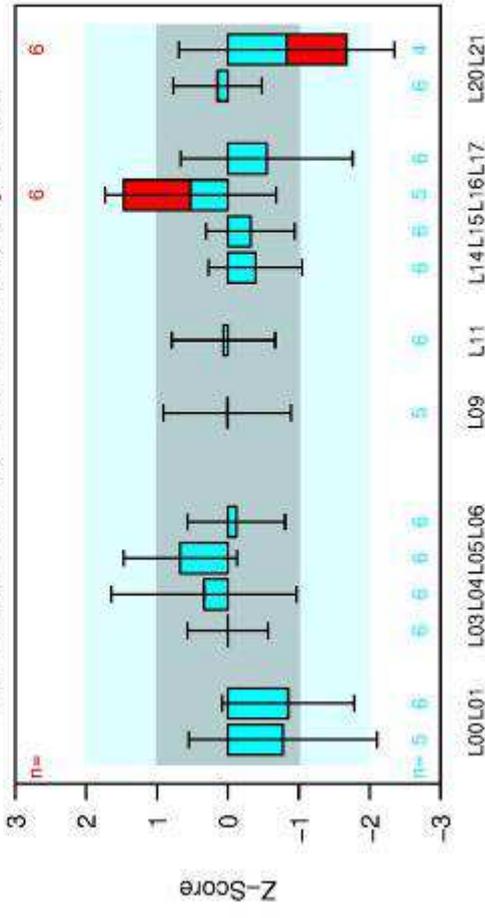
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

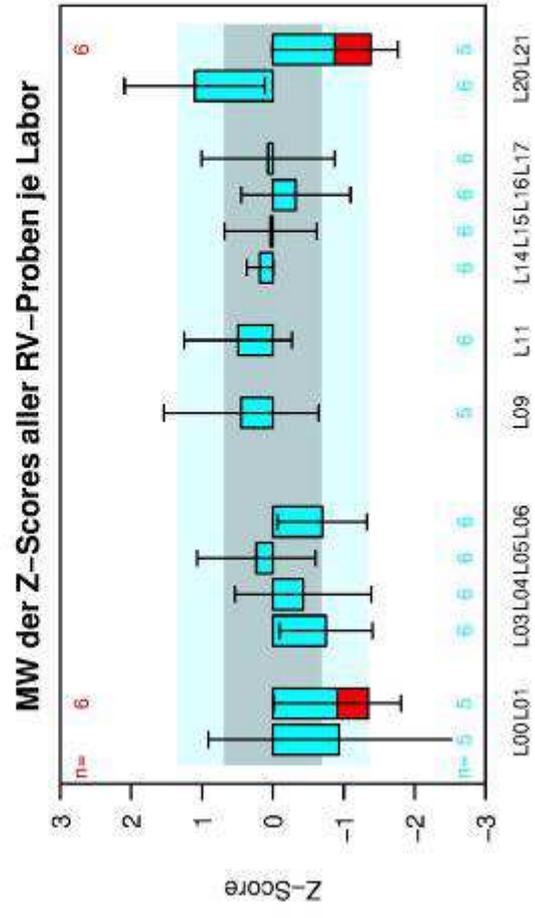
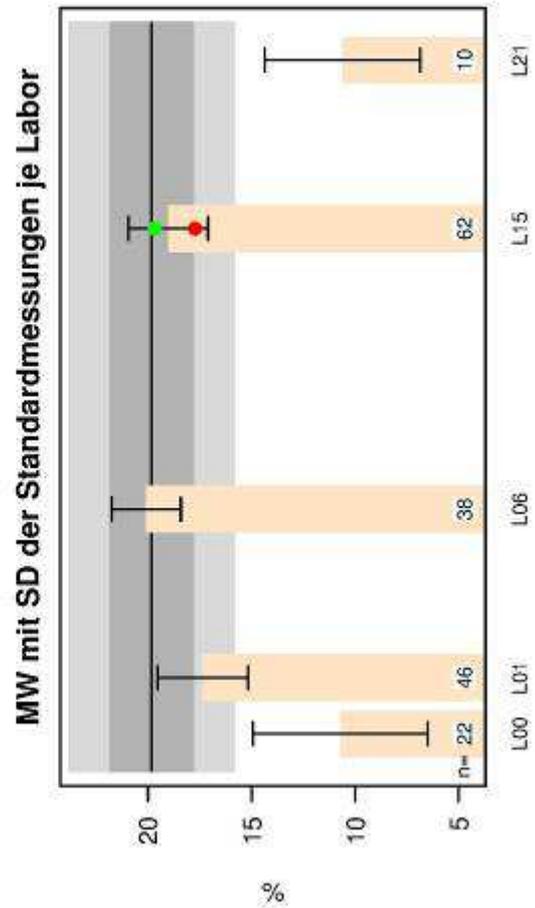
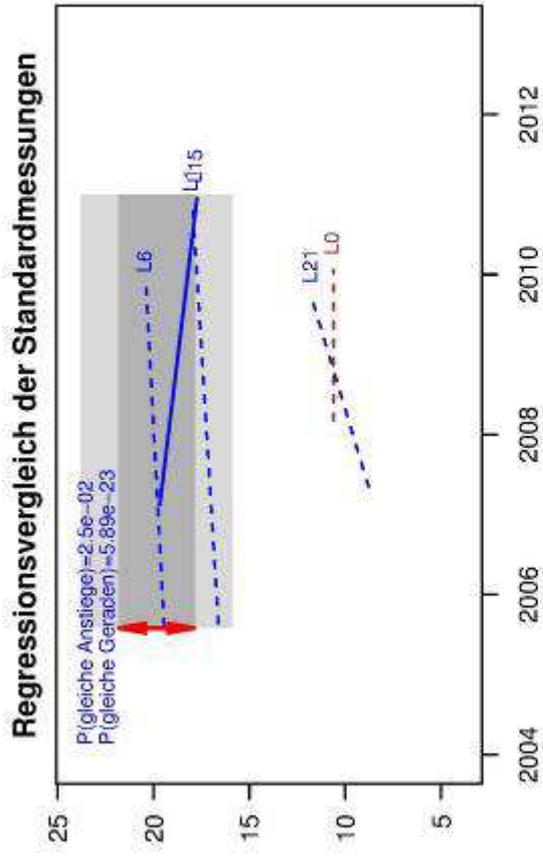
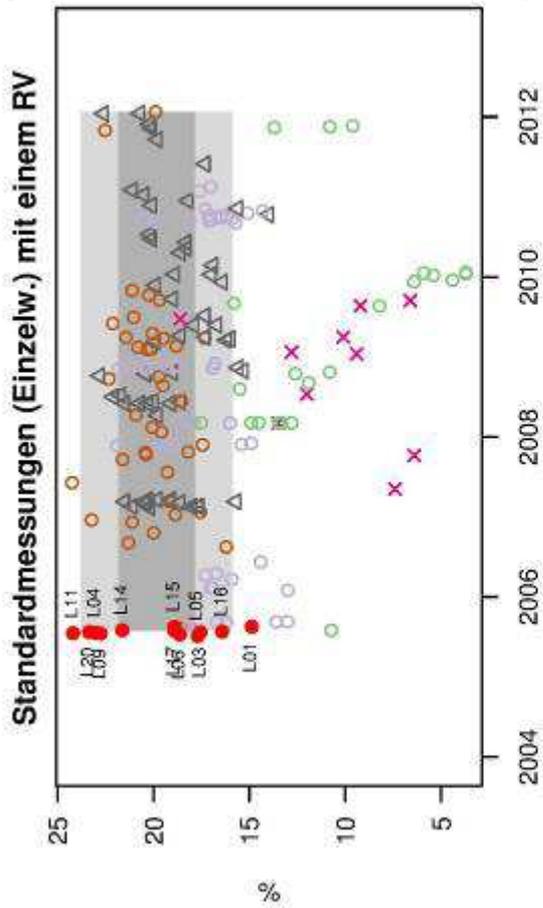


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KORN (B), Parameter: GS

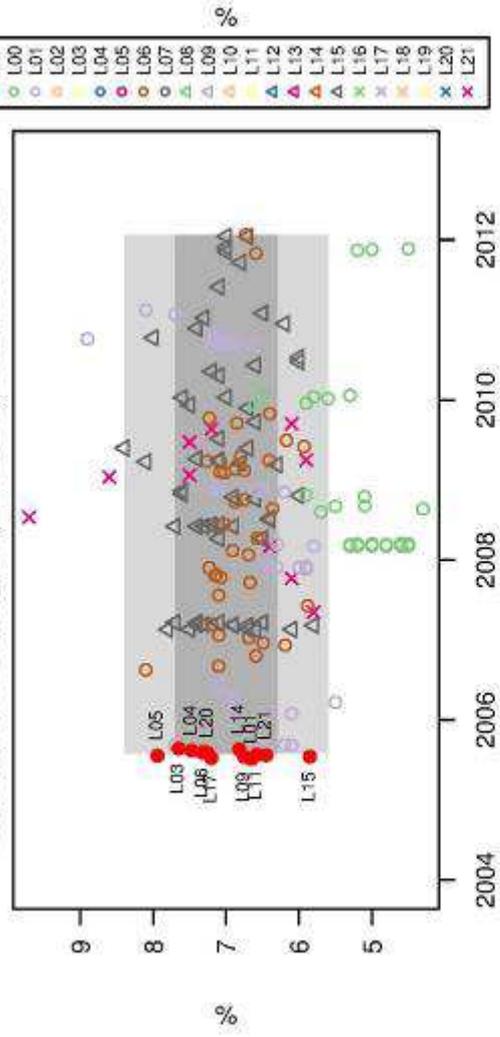


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

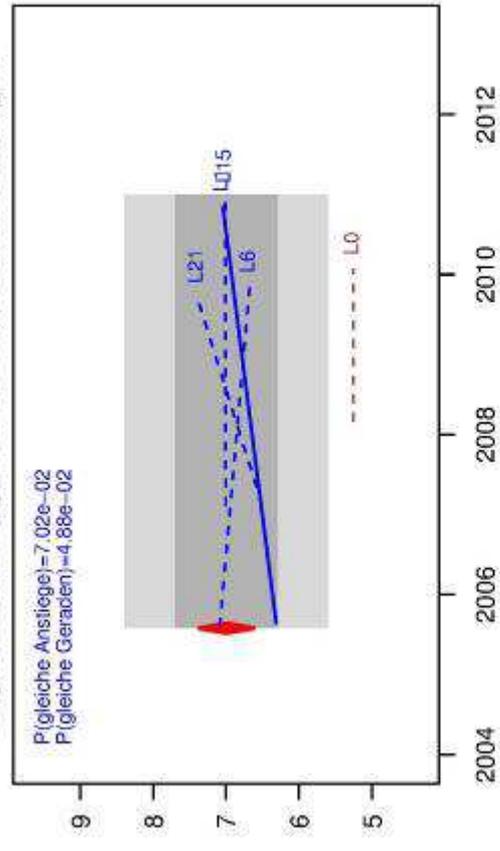
- 10%
- 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KORN (B), Parameter: FS

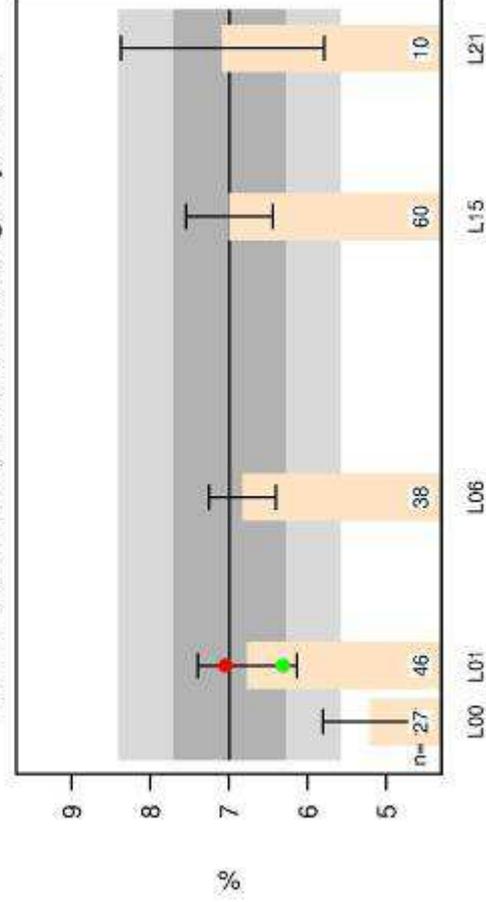
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



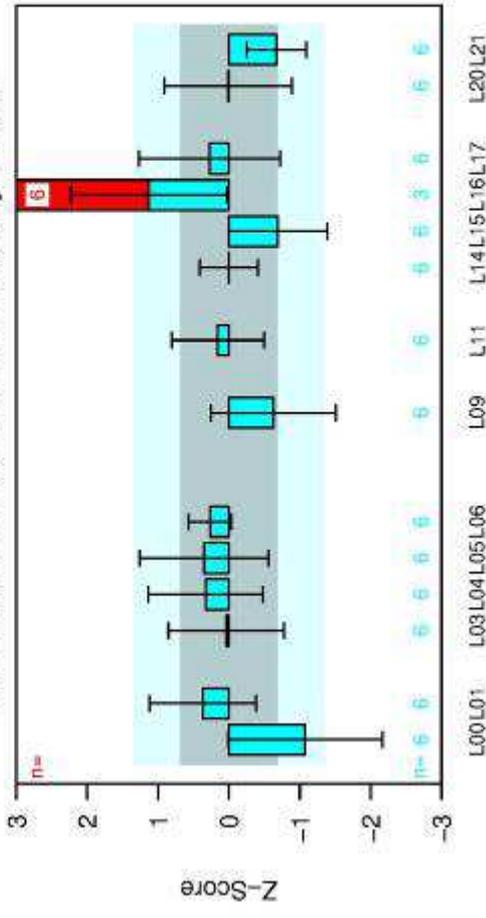
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

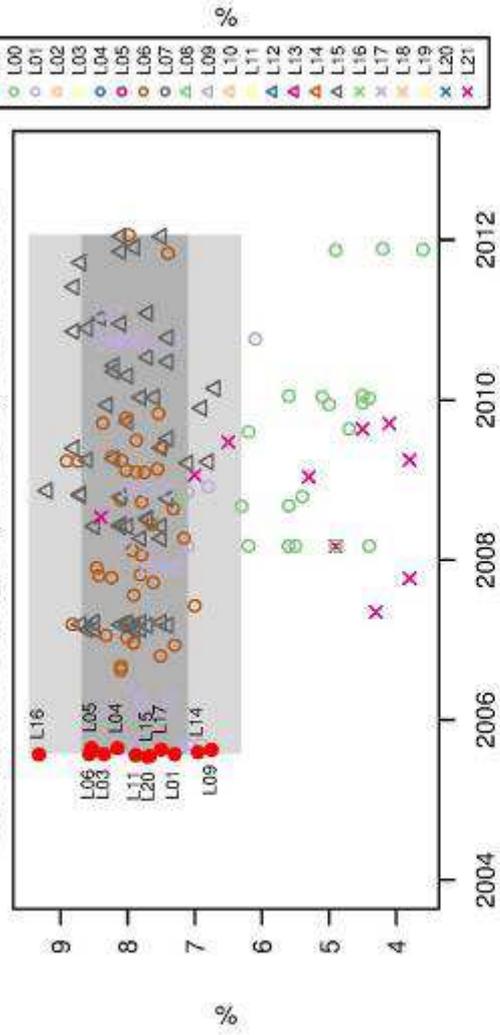


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

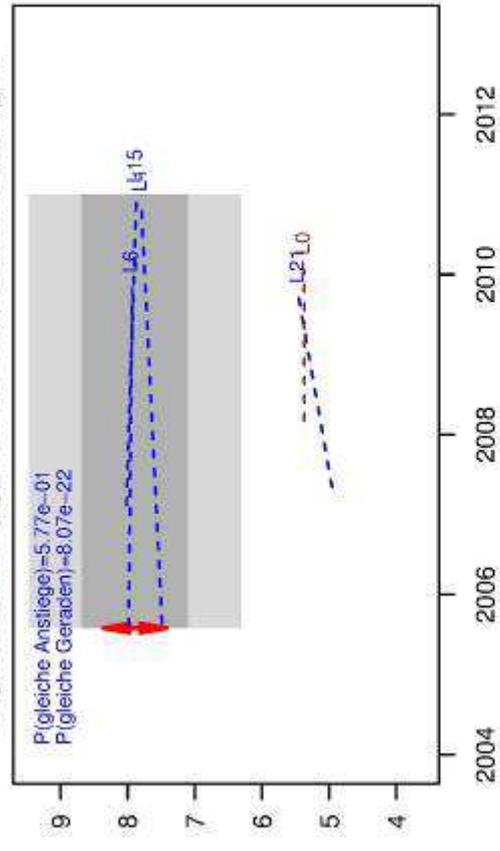


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KORN (B), Parameter: MS

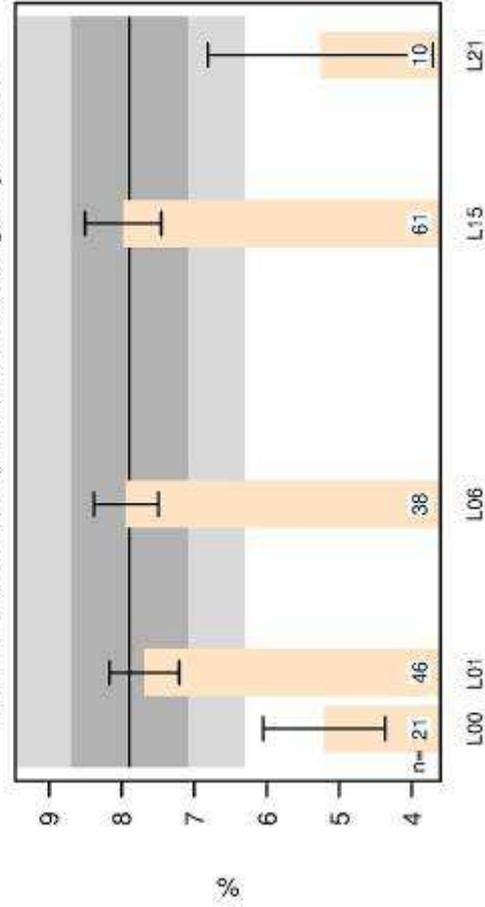
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



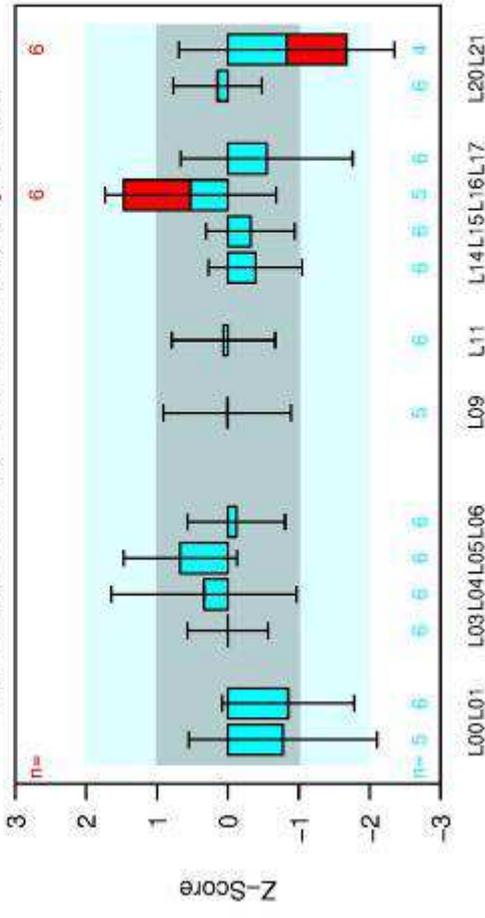
Regressionsvergleich der Standardmessungen



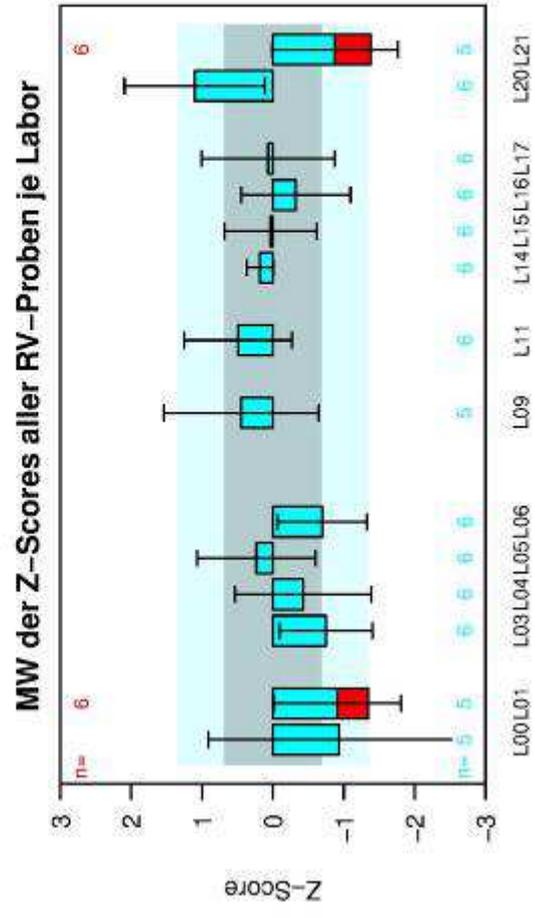
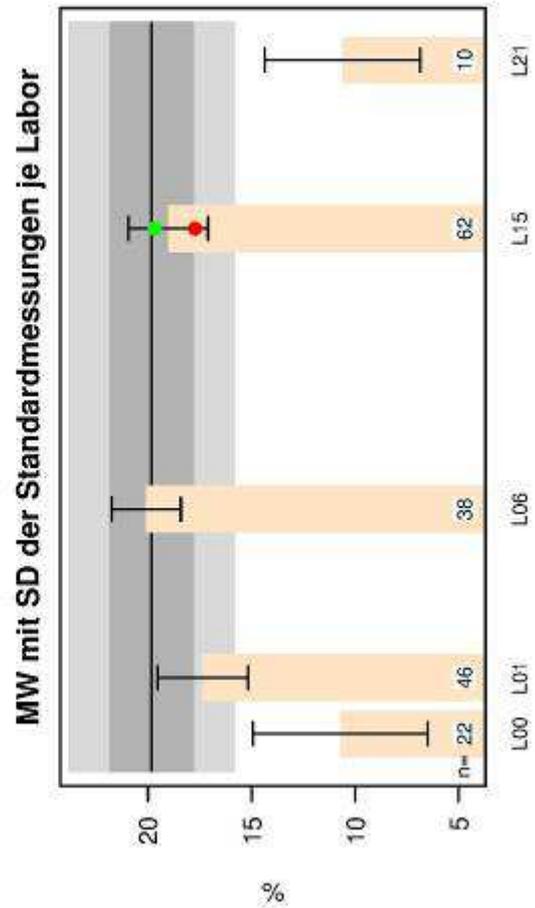
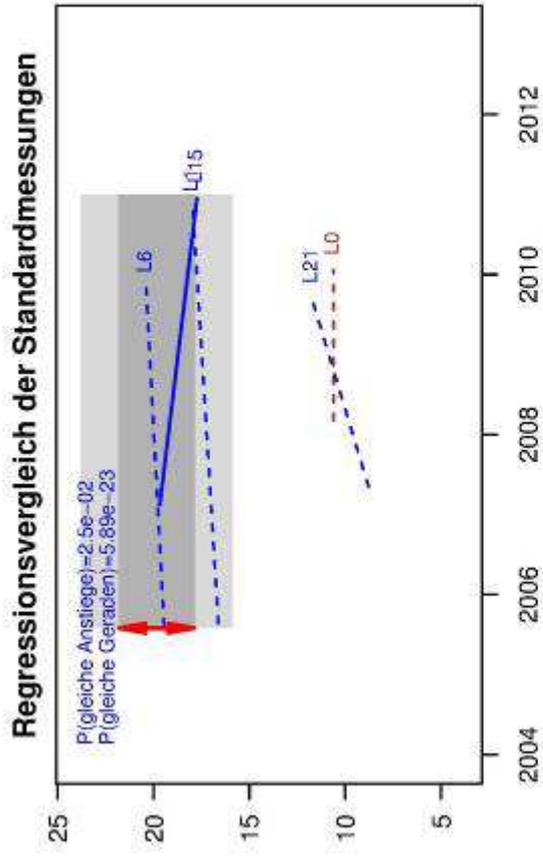
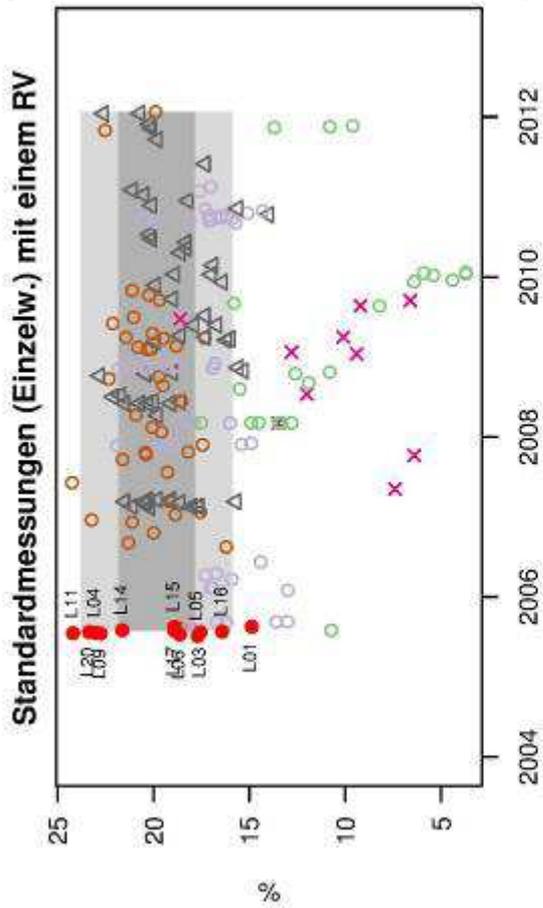
MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KORN (B), Parameter: GS



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10% (Light Gray)
- 20% (Dark Gray)

Tabelle 14a: Bewertung der Ergebnisse der Korngrößenbestimmungen an Böden (KORN)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
KORN (B) / TON	%	mittel	5	16	30	nein	
KORN (B) / FU	%	mittel	5	18	40	nein	
KORN (B) / MU	%	mittel	5	23	40	nein	
KORN (B) / GU	%	mittel	4	40	80	nein	
KORN (B) / FS	%	niedrig	5	5	35	nein	
KORN (B) / MS	%	niedrig	5	35	50	nein	
KORN (B) / GS	%	mittel	5	50	80	nein	

Tabelle 14b: Bewertung der Ergebnisse der Korngrößenbestimmungen an Böden (KORN) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore							
Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
KORN (B) / TON	L3, L4, L8, L11, L13, L14, L18, L20	L6 (sh), L21 (h)		L6 (A)		<u>L5 (n), L14 (n), L3 (h)</u>	
KORN (B) / FU	L3, L4, L8, L11, L13, L14, L18, L20	L0 (h), L21 (sh)	L15, L21(>20)	L21 (A)		<u>L5 (n)</u>	
KORN (B) / MU	L3, L4, L8, L11, L13, L14, L18, L20	L0 (sh), L6 (h), L21 (sh)	L21(>20)	L6 (Z)		<u>L17 (sh)!A</u>	
KORN (B) / GU	L3, L4, L8, L11, L13, L14, L18, L20, L21	L6 (sn), L0 (sh)	L15, L6(>20)	L6 (Z)		<u>L16 (sn)!, L20 (n)</u>	
KORN (B) / FS	L3, L4, L8, L11, L13, L14, L18, L20	L0 (sn)	L0, L21(>15)	L1 (Z)		<u>L0 (n), L16 (h) A</u>	L0 (n)
KORN (B) / MS	L3, L4, L8, L11, L13, L14, L18, L20	L0 (sn), L21 (sn)	L0(>15), L21(>20)	L6 (A)			
KORN (B) / GS	L3, L4, L8, L11, L13, L14, L18, L20	L0 (sn), L21 (sn)	L1, L15, L0(>20), L21(>20)	L15 (A)		<u>L20 (h)</u>	

7.2.10 Bewertung der Ergebnisse der Gesamtaufschlüsse an Böden (GA)

7.2.10.1 Hauptelemente

Da die Gesamtgehalte nur optionale Parameter bei der BZE II waren, haben nur einige Länder (und dementsprechend Labore) diese Parameter erhoben. Bei den Standardmessungen liegen deshalb nur Daten von 4 Laboren vor. Da sich jedoch bei den Ringversuchen wesentlich mehr Labore beteiligt haben, ist eine grobe Einschätzung der Gesamtaufschlussdaten möglich.

Zunächst ist auffällig, dass für nahezu alle Parameter die Variationen sowohl innerhalb der Labore als auch zwischen den Laboren sehr gering sind. Die internen relativen Standardabweichungen liegen bei den beteiligten Laboren in der Regel deutlich unter 10 %; in wenigen Einzelfällen steigen sie auf max. 22 %. Auch die Mittelwerte der Standardmessungen liegen für fast alle Parameter und Labore im +/- 10 %-Bereich. Bei den Ringversuchen gibt es zwar einige wenige Labore, die für einzelne Parameter signifikante Trends zu Mehr- oder Minderbefunden haben; allerdings liegen die Abweichungen dann fast immer noch im +/- 10 %-Bereich.

Von daher kann festgehalten werden, dass die Gesamtgehaltsergebnisse wohl die am besten vergleichbaren Daten der BZE II sind.

Auf die Ergebnisse der einzelnen Parameter soll deshalb hier nicht ausführlich eingegangen werden; sie sind den Tabellen 15 a und b zu entnehmen.

7.2.10.2 Schwermetalle

Für die meisten Schwermetalle wurden nur von 3 Laboren Daten der Standardmessungen geliefert. Auch hier sind deshalb keine generellen Aussagen für die BZE II möglich.

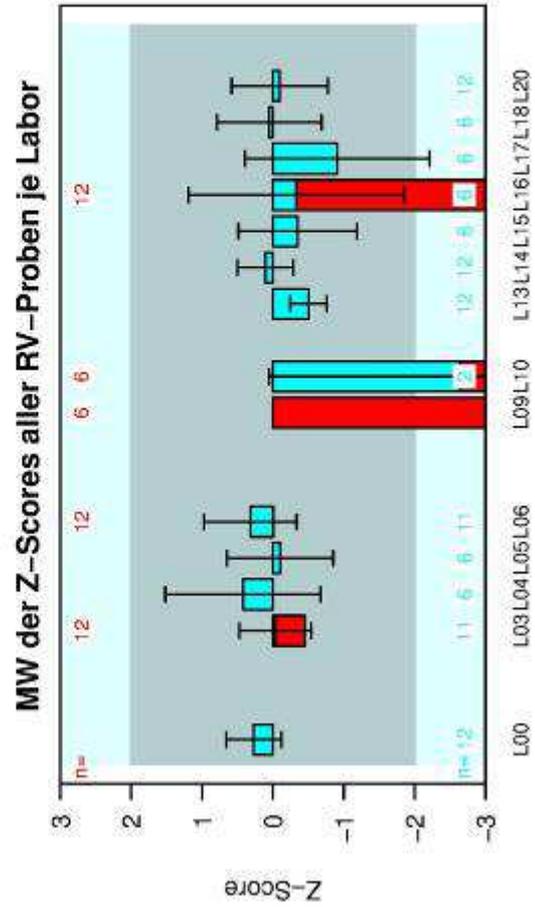
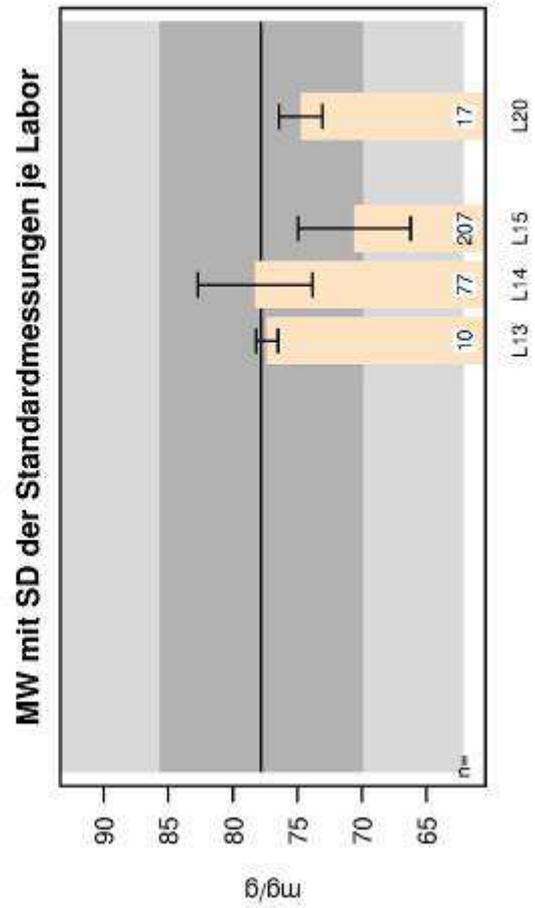
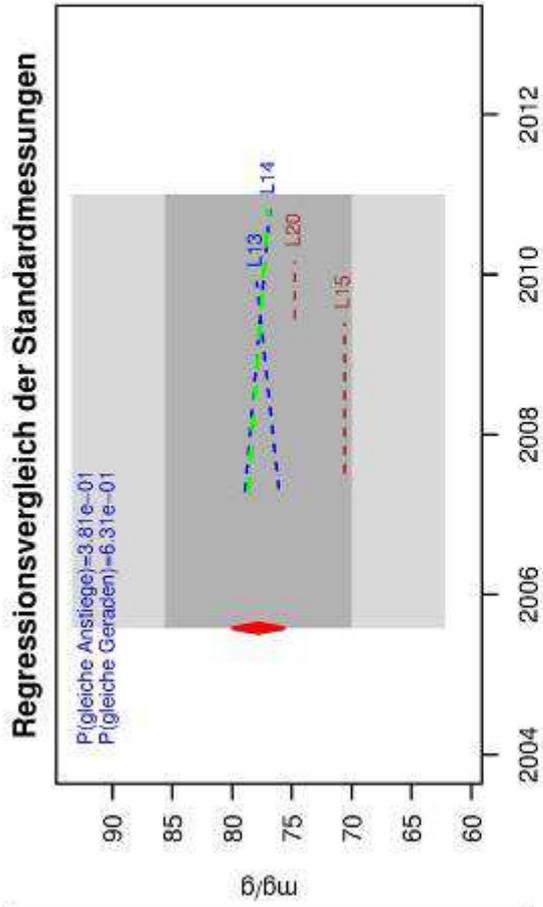
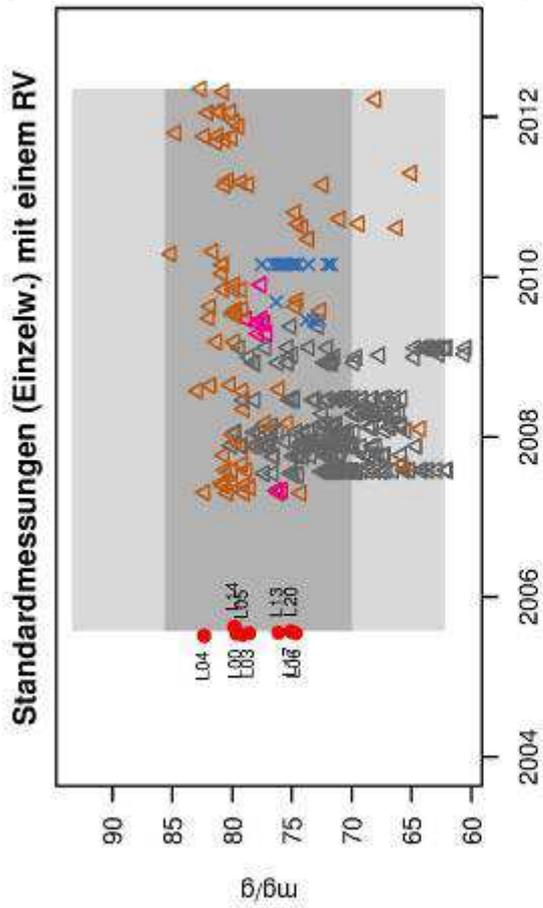
Soweit Daten geliefert wurden, ist festzustellen, dass auch für die Schwermetalle die laborinternen relativen Standardabweichungen gering sind; nur in Einzelfällen liegen sie bei max. 16 %, in der Regel aber deutlich unter 10 %. Auch die Mittelwerte der Standardmessungen liegen für alle Parameter und Labore meistens im +/- 10 %-Bereich. Bei den Ringversuchen haben max. 7 Labore an den Ringversuchen teilgenommen. Die Streuungen sind hier höher als bei den Standardmessungen, liegen aber in der Regel immer noch im Bereich +/- 20 %. Es gibt keine gleichgerichteten eindeutigen Trends eines Labors bei Standardmessungen und Ringversuchen für die untersuchten Parameter.

(Hinweis: für Cd lagen keine ausreichenden Ringversuchsdaten vor, um bei der Grafik 4 (= Z-Score-Mittelwerte Ringversuche) die blauen +/- 10 bzw. +/- 20 % Balken zu hinterlegen.)

Vergleichbare BZE II Auswertungen sind deshalb wohl im Rahmen von +/- 20 % Variation möglich.

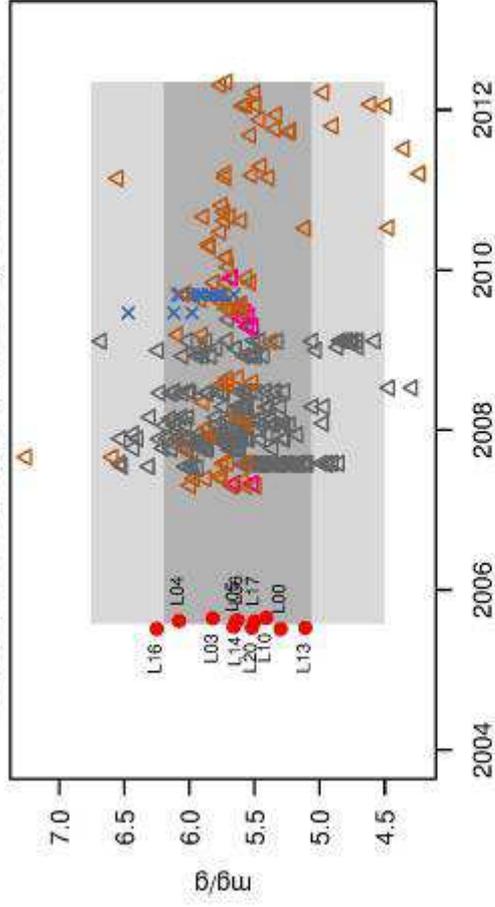
Die Detailauswertungen sind den Tabellen 16 a und b zu entnehmen.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : AI

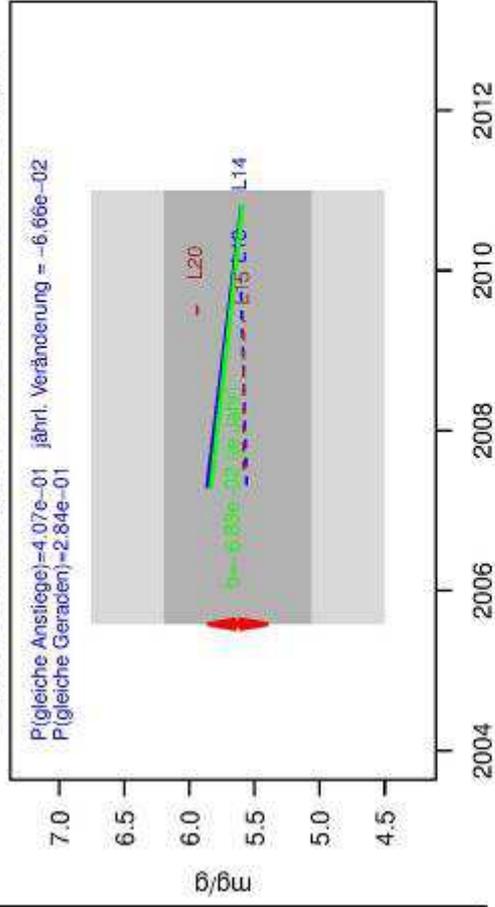


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Ca

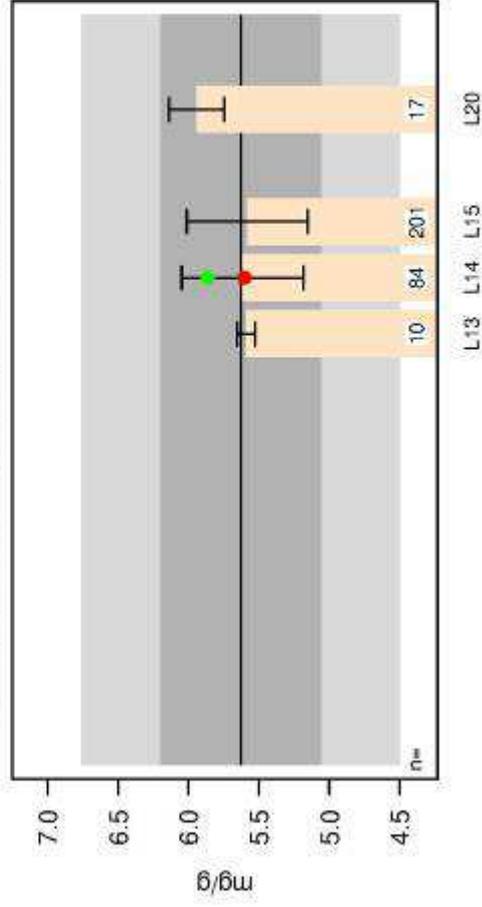
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



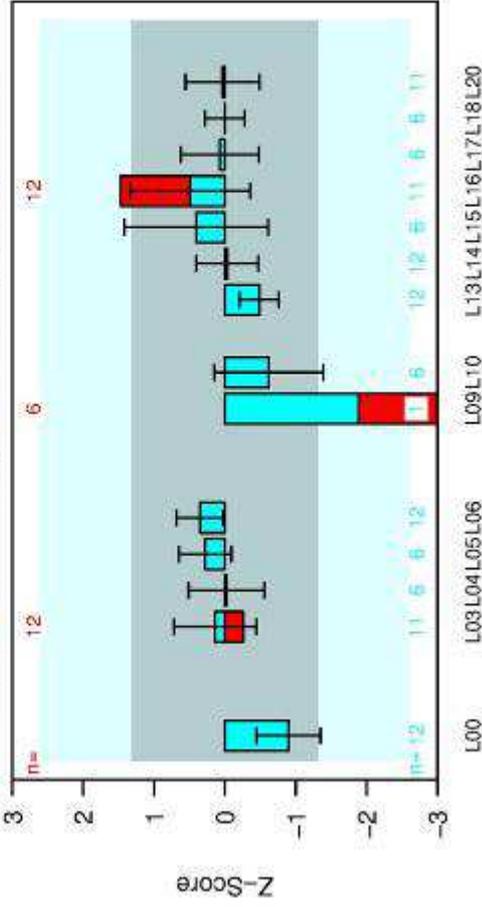
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



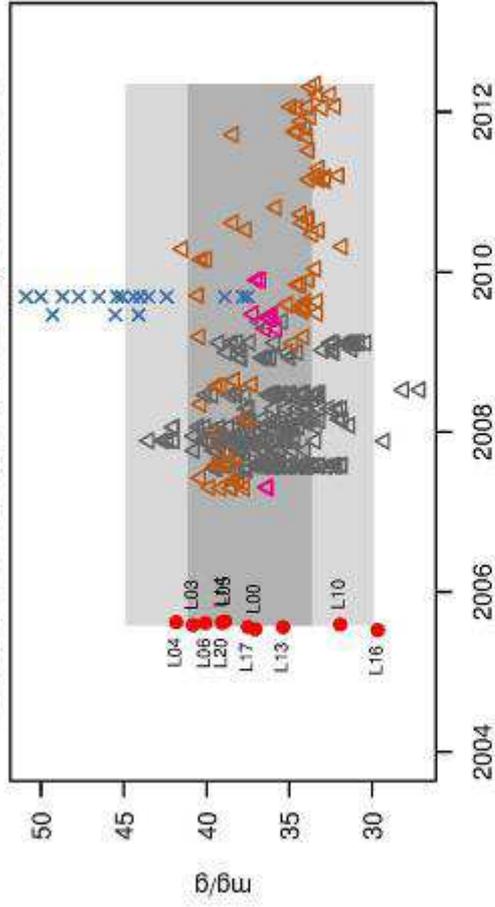
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



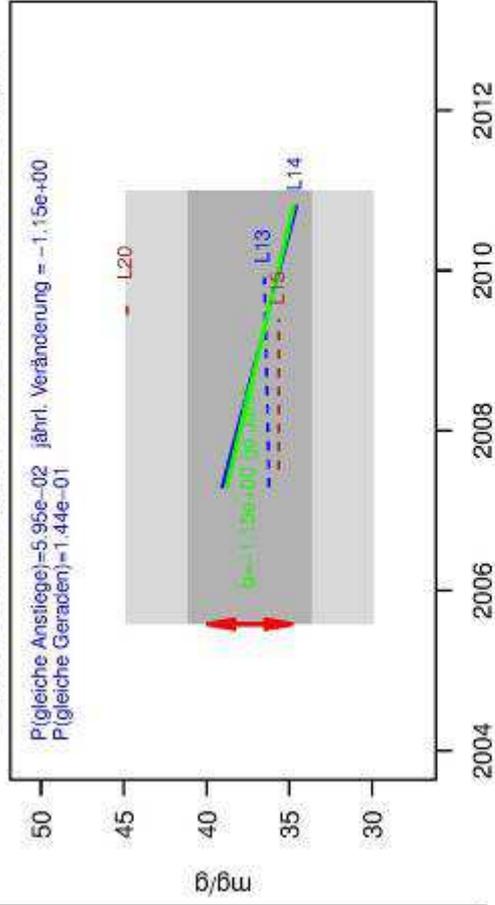
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Fe

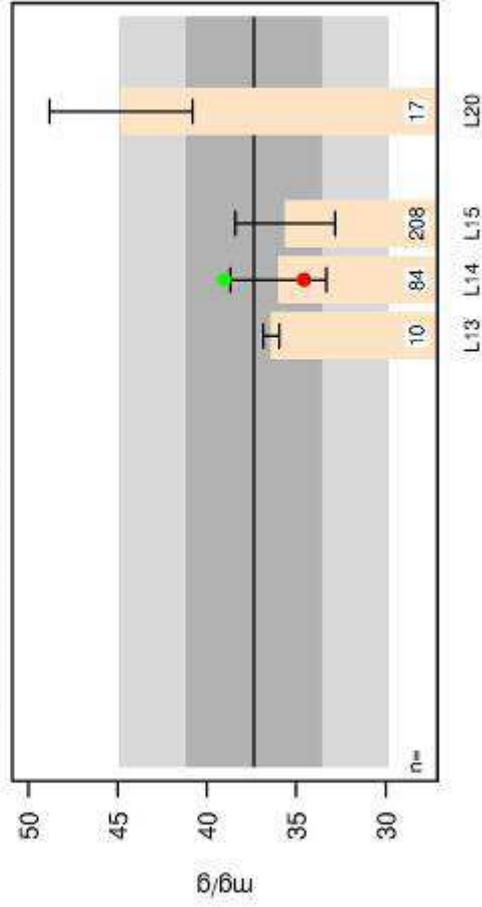
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



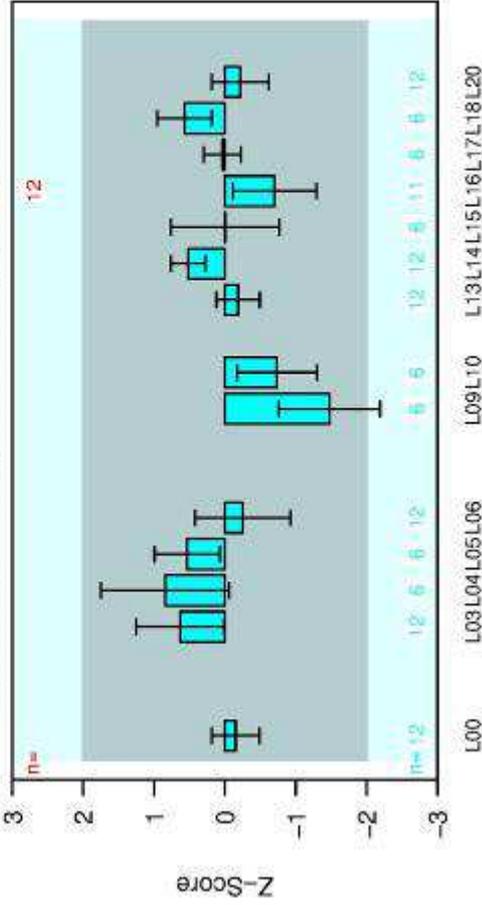
Regressionsvergleich der Standardmessungen



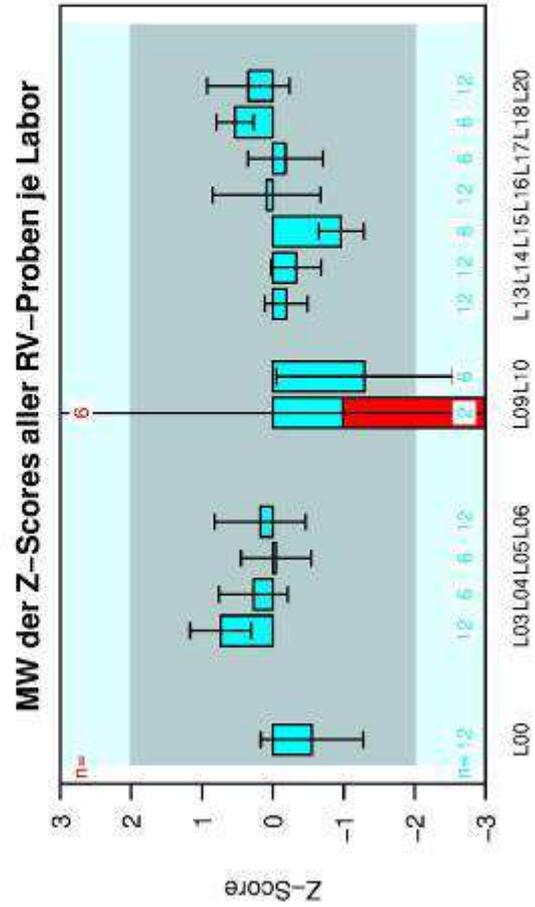
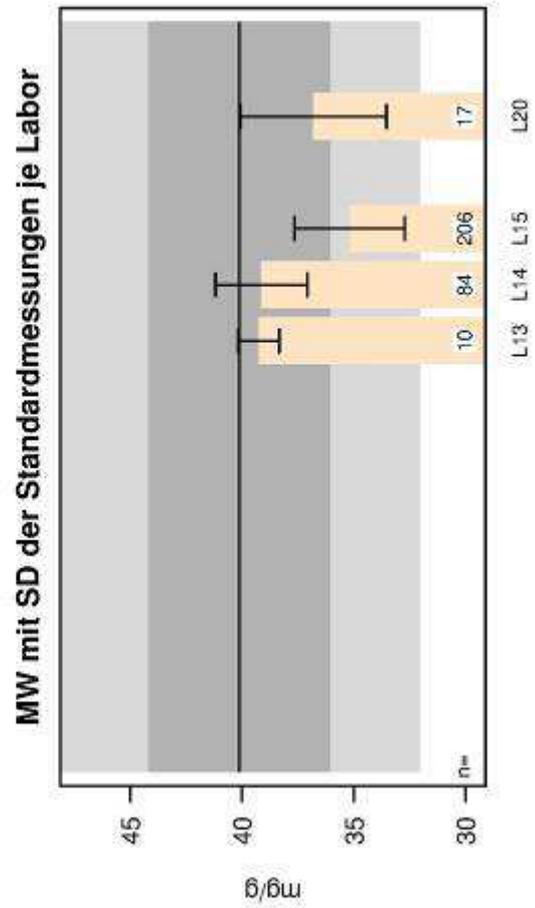
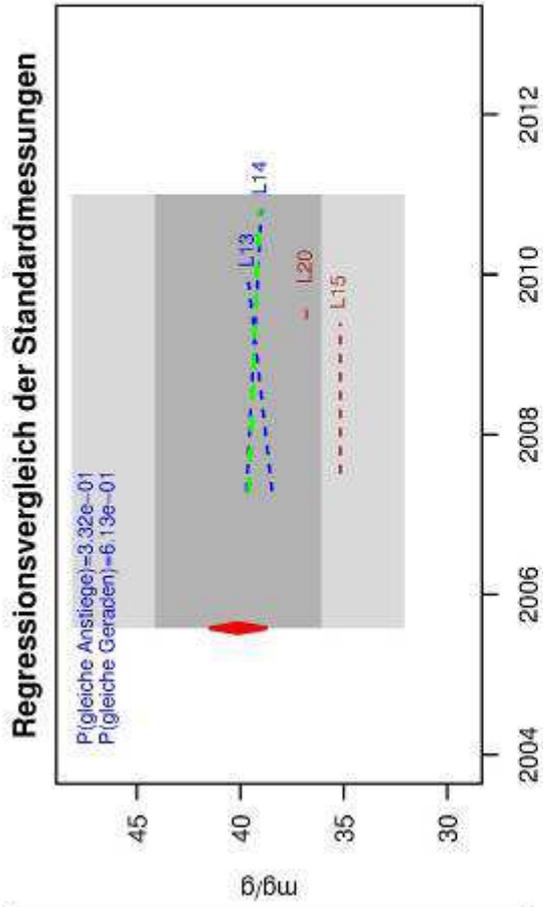
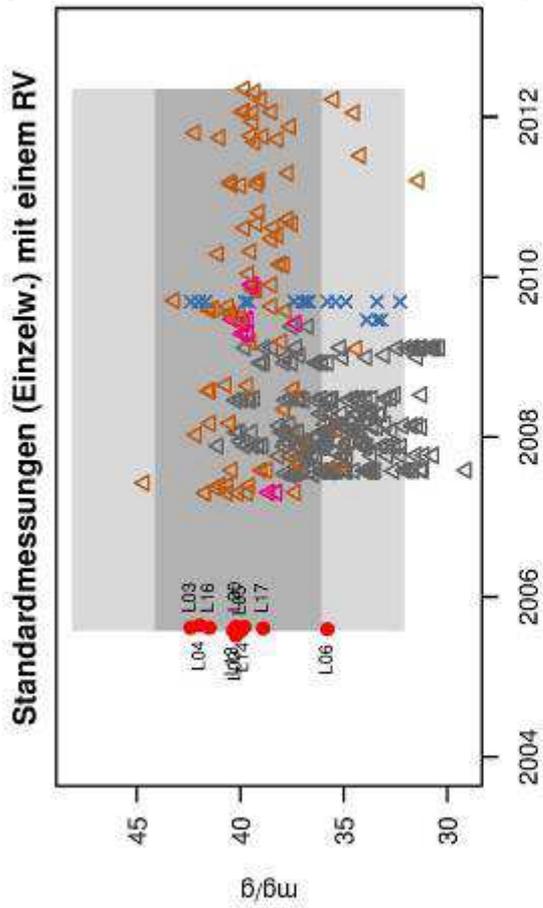
MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



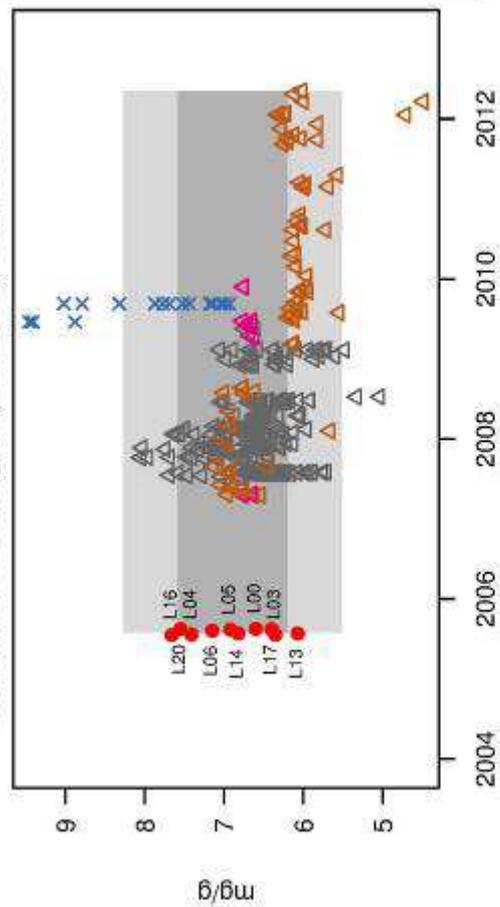
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : K



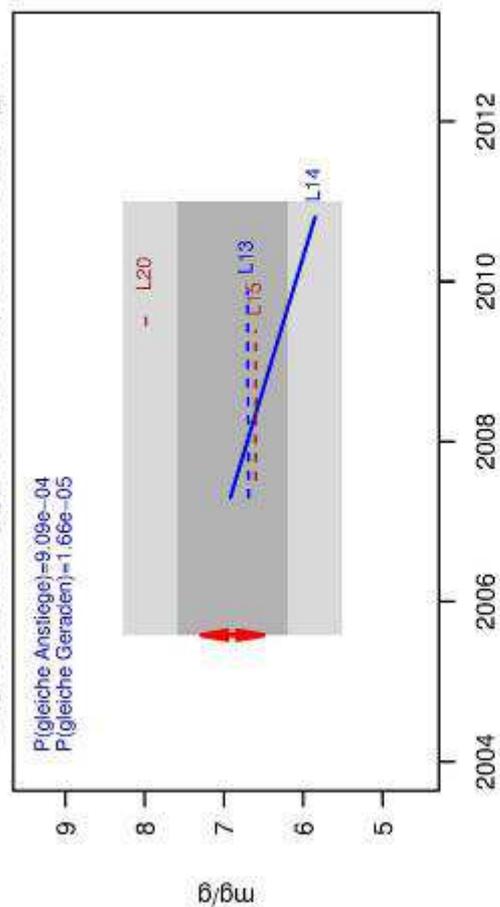
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Mg

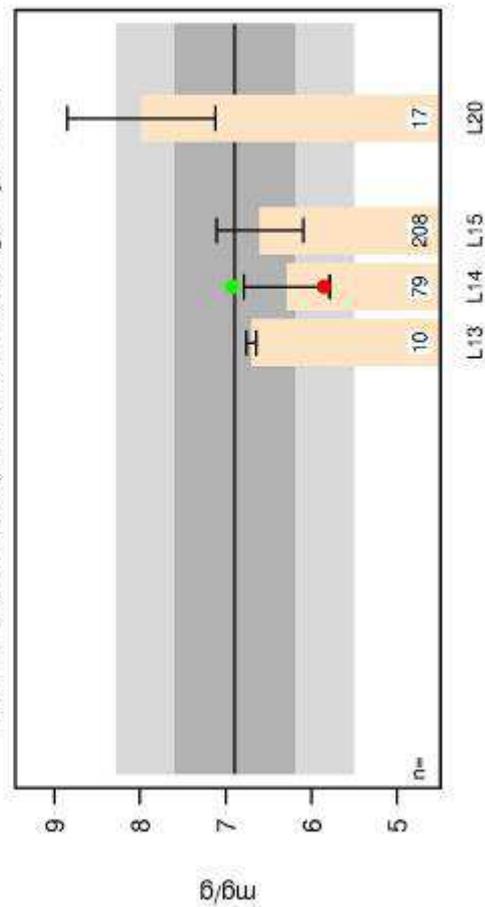
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



Regressionsvergleich der Standardmessungen

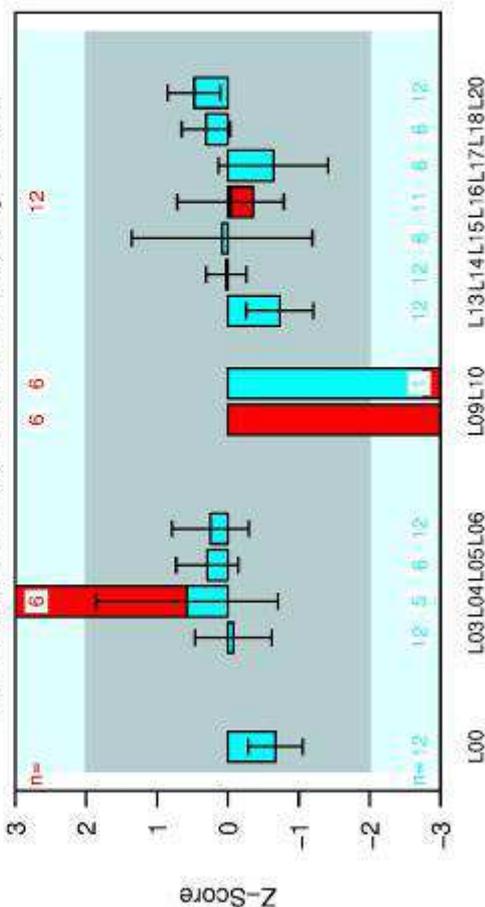


MW mit SD der Standardmessungen je Labor



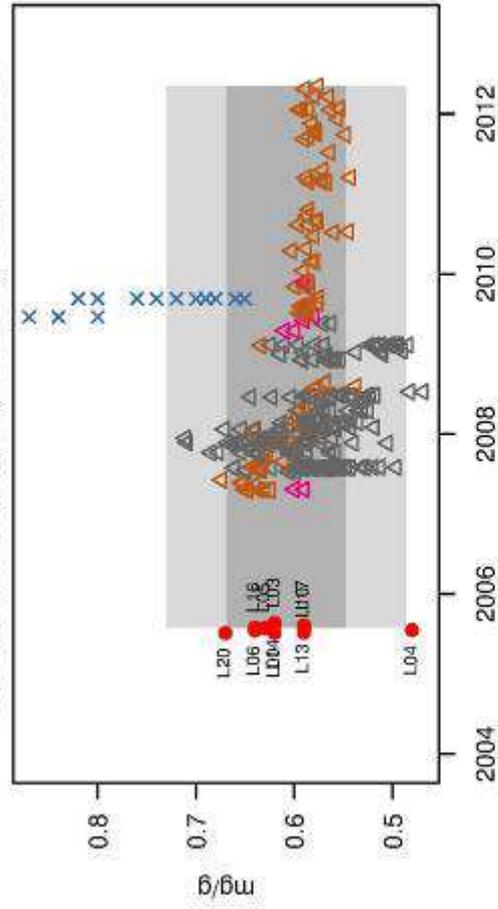
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% ■ 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

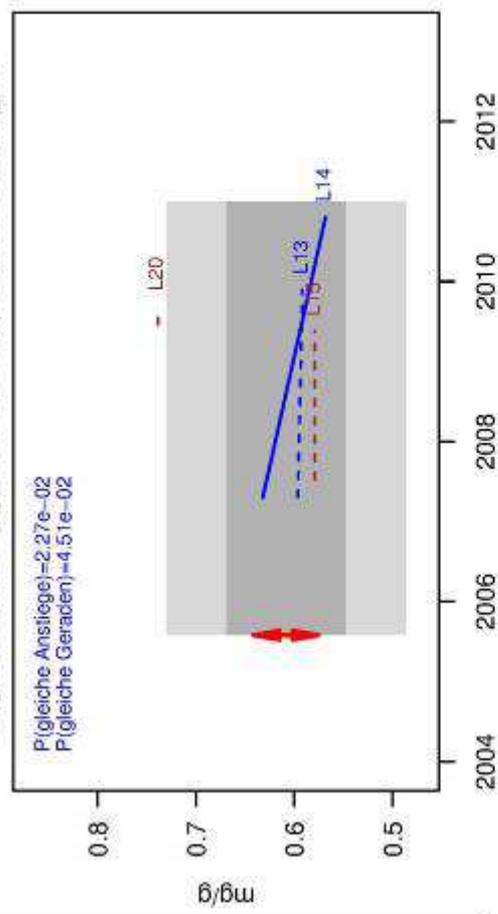


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Mn

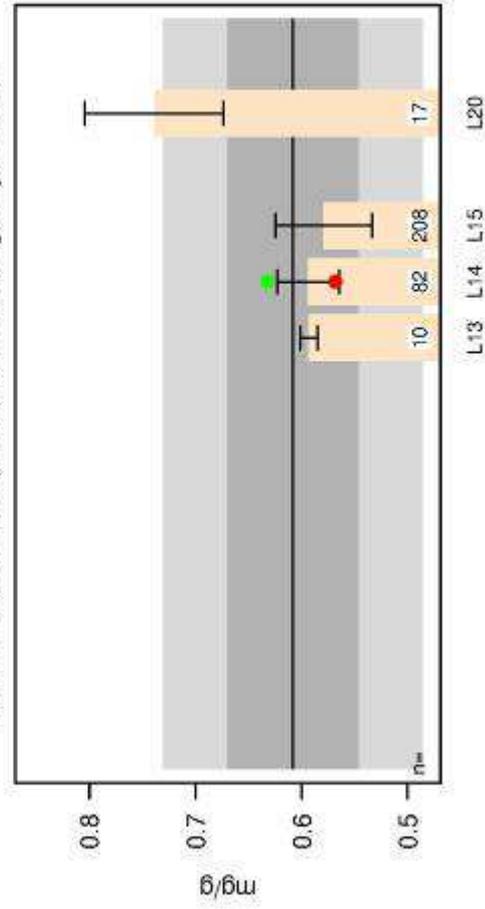
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



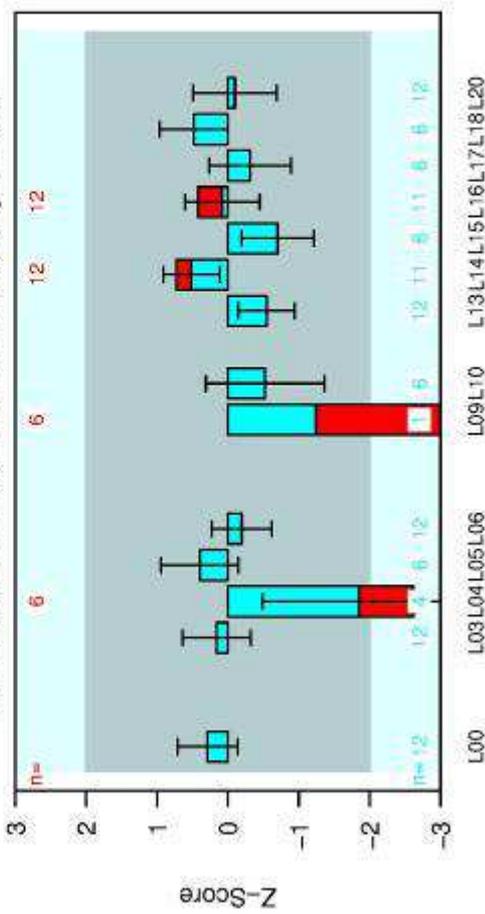
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

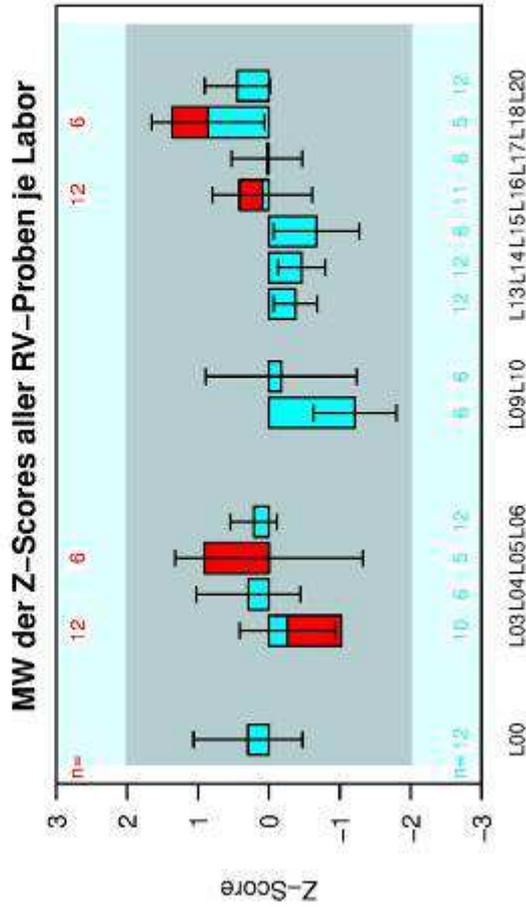
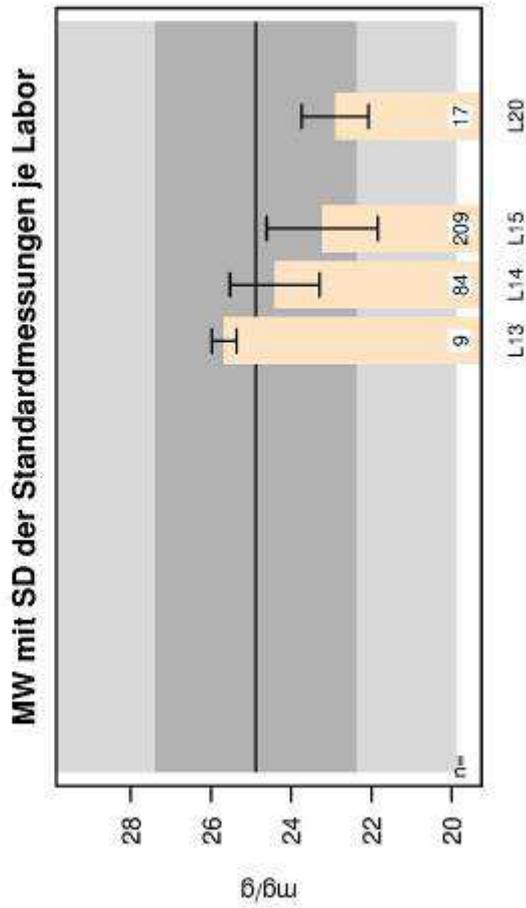
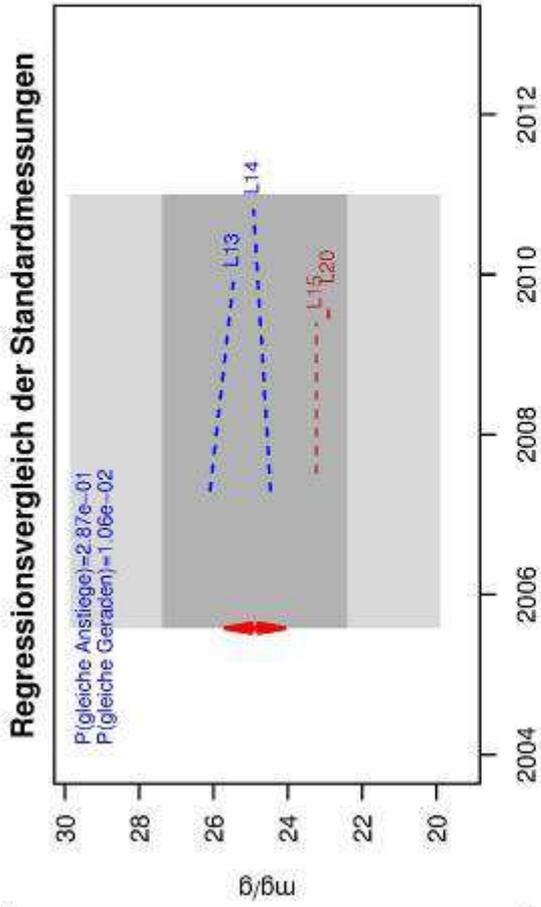
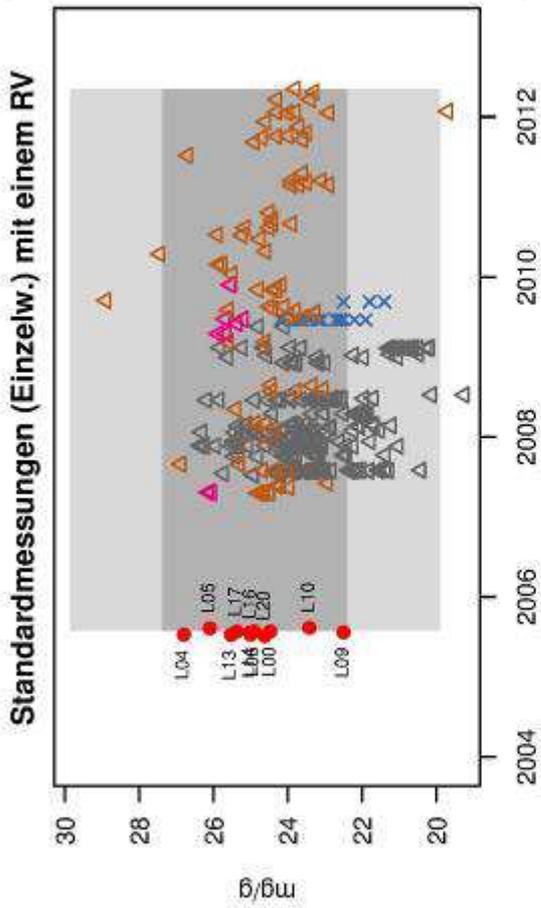


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Na

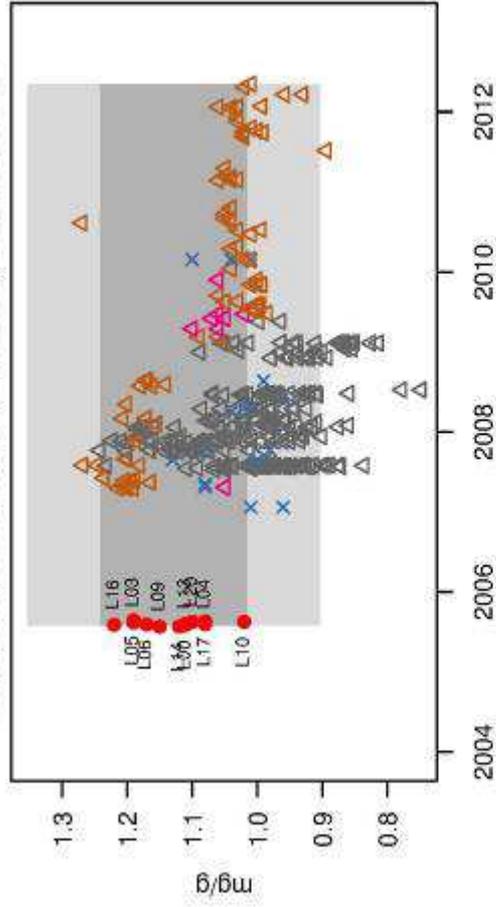


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

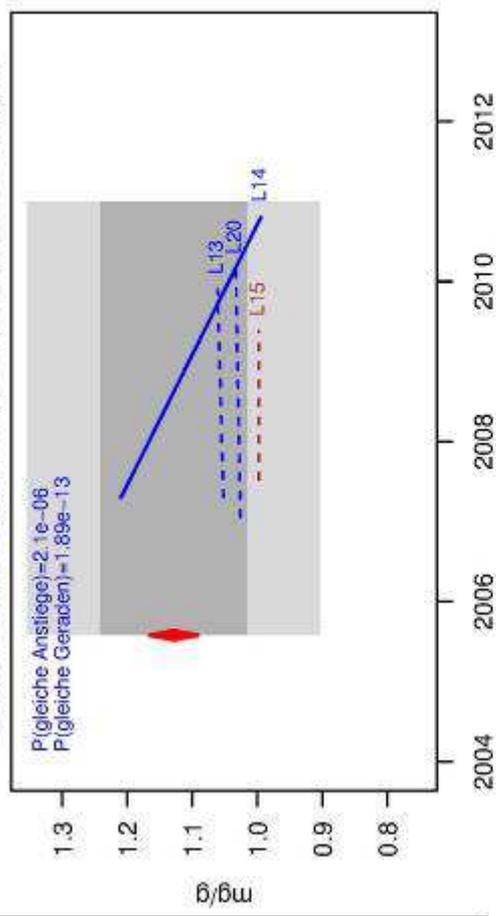
- 10%
- 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : P

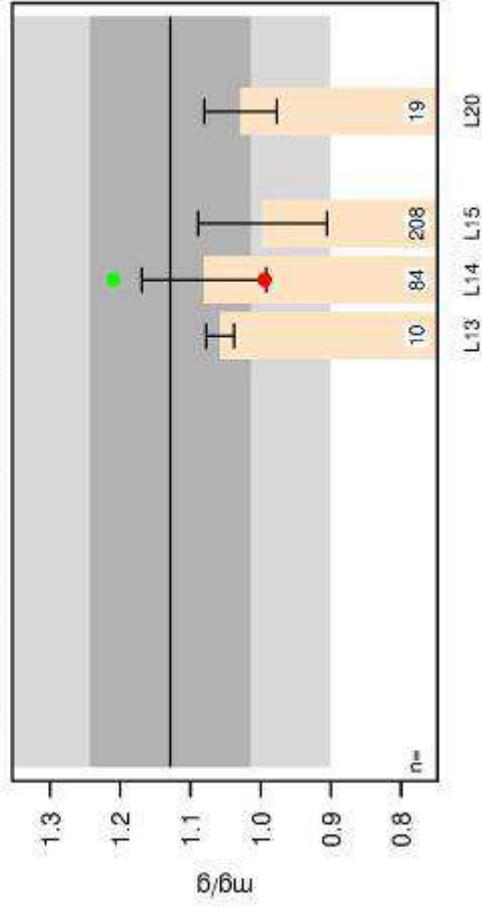
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



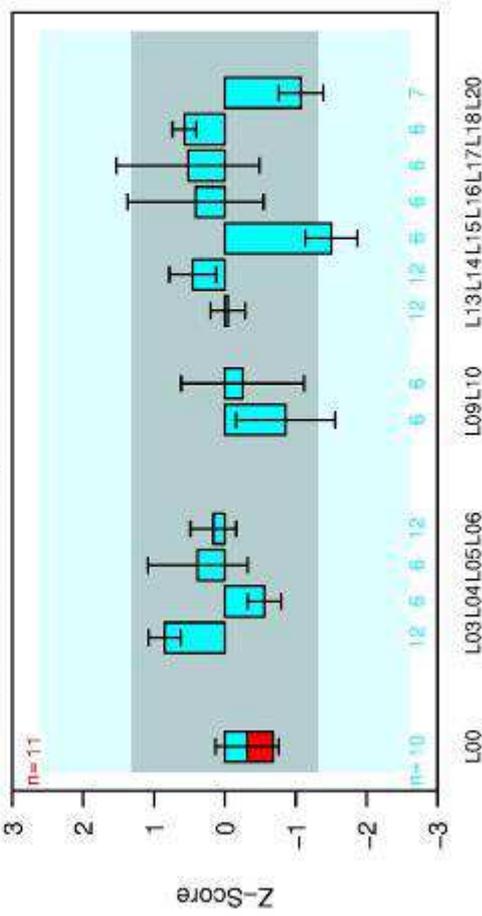
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



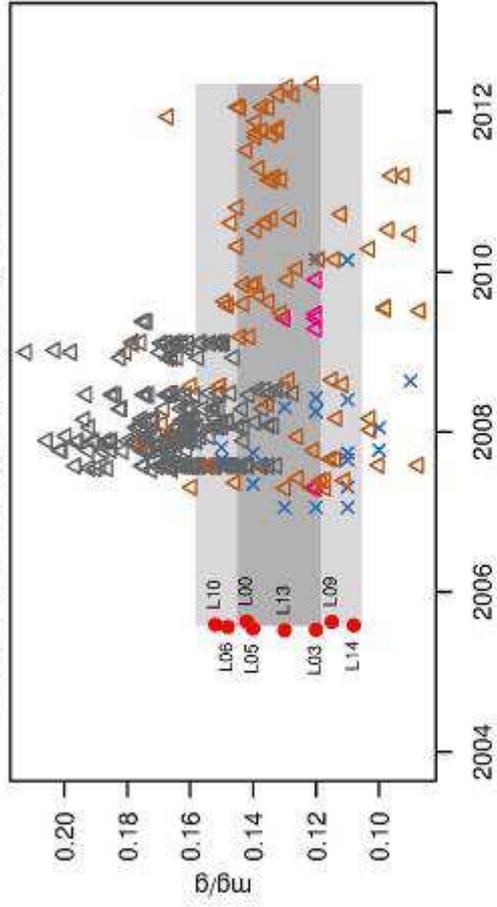
MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



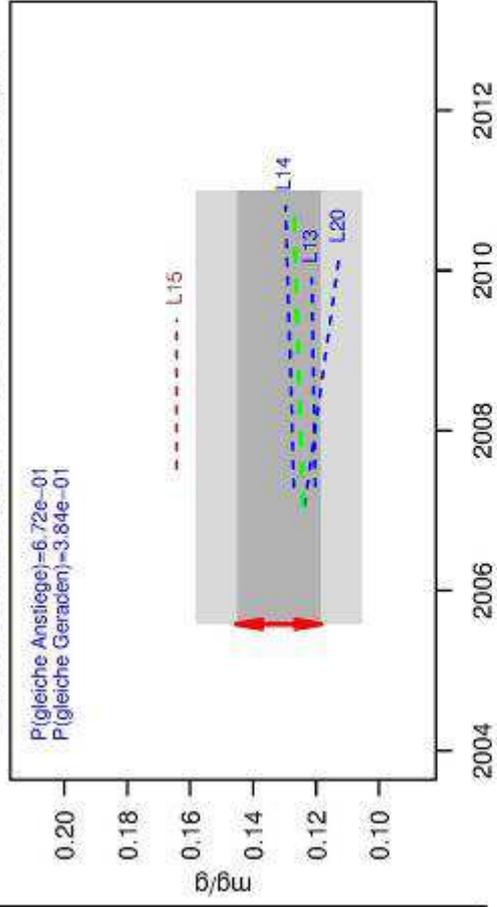
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : S

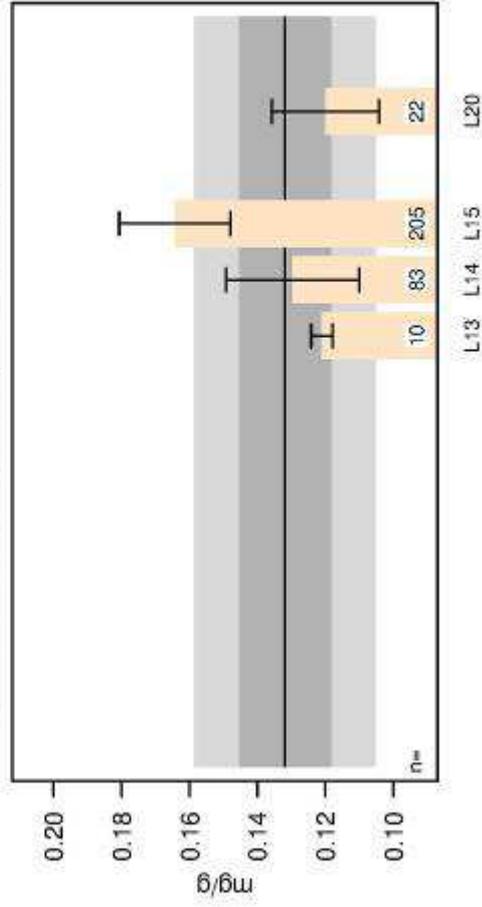
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

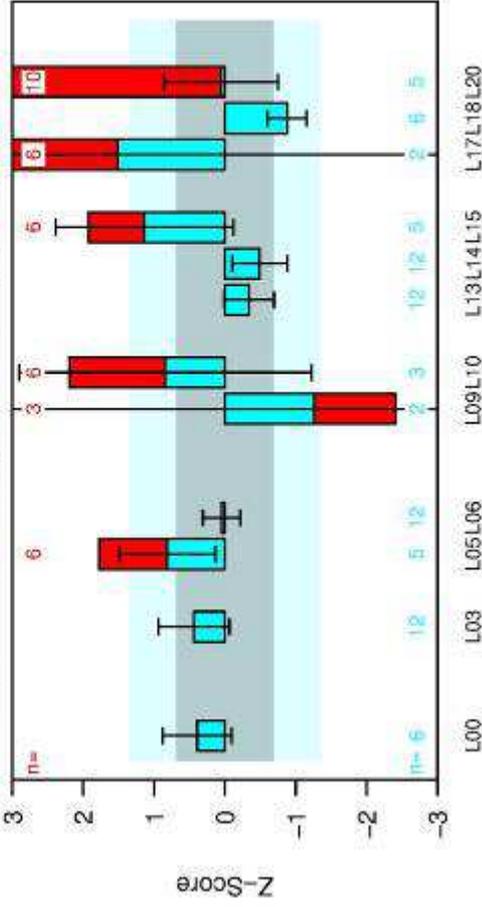


Tabelle 15a: Bewertung der Ergebnisse der Gesamtaufschlüsse (Hauptelemente) von Böden (GA)

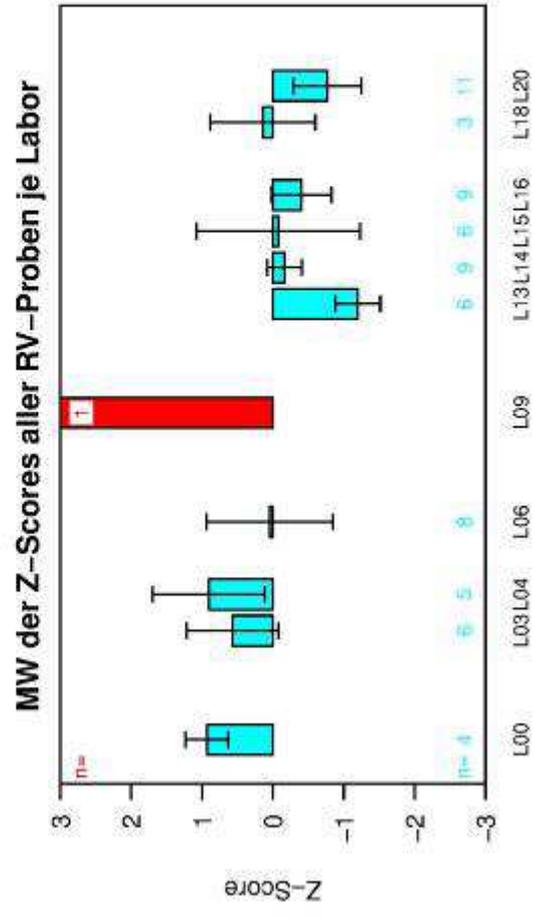
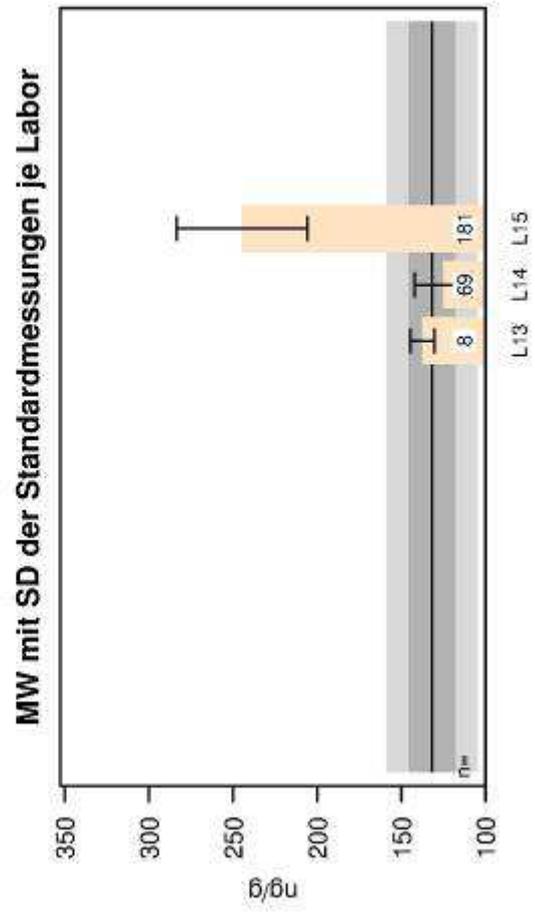
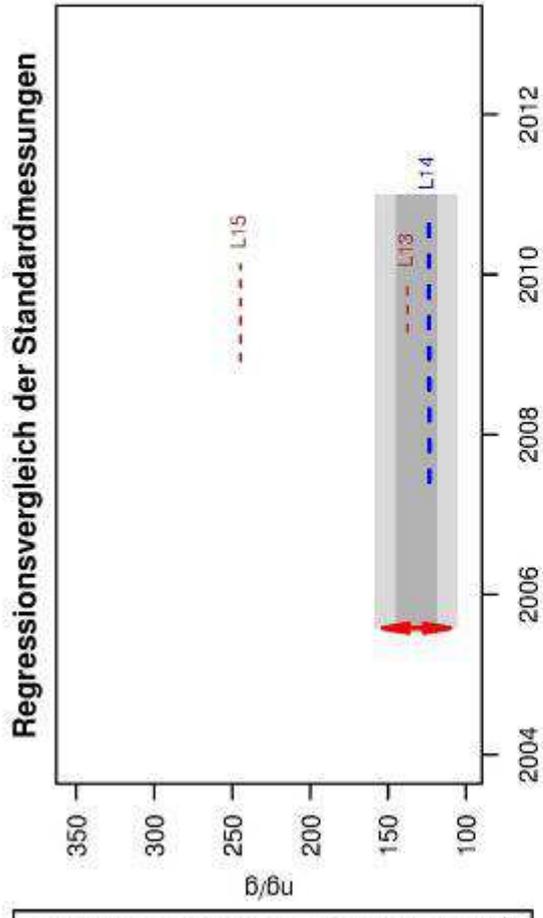
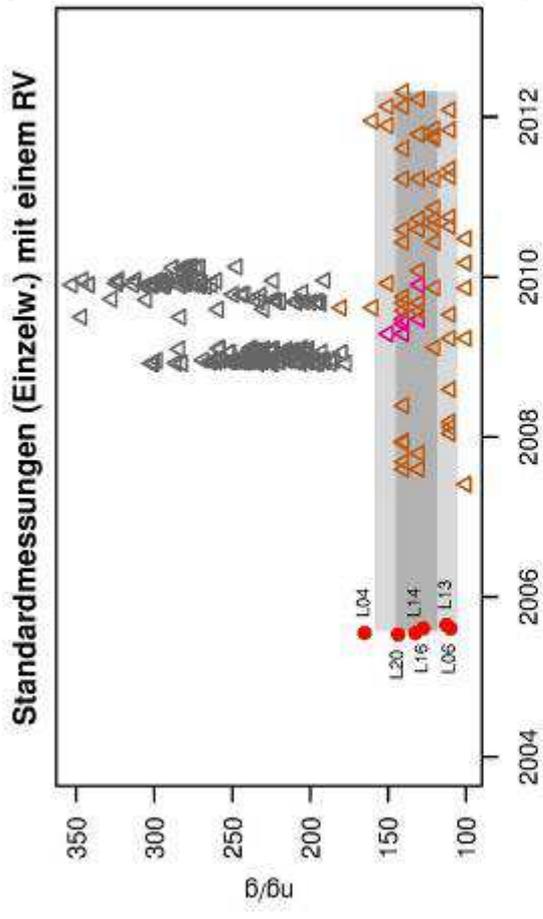
Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
GA (B) / Al	mg/g	mittel	4	9	20	nein	
GA (B) / Ca	mg/g	mittel	4	6	25	ja (A)	
GA (B) / Fe	mg/g	mittel	4	20	30	ja (A)	
GA (B) / K	mg/g	mittel	4	13	25	nein	
GA (B) / Mg	mg/g	niedrig	4	16	35	nein	
GA (B) / Mn	mg/g	niedrig	4	22	30	nein	
GA (B) / Na	mg/g	mittel	4	8	20	nein	
GA (B) / P	mg/g	niedrig	4	12	30	nein	
GA (B) / S	mg/g	niedrig	4	23	60	nein	

Tabelle 15b: Bewertung der Ergebnisse der Gesamtaufschlüsse (Hauptelemente) von Böden (GA) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
GA (B) / Al	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21						
GA (B) / Ca	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21			L14 (A)			
GA (B) / Fe	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21	L20 (h)		L14 (A)			
GA (B) / K	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21	L15 (n)					
GA (B) / Mg	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21	L20 (h)	L20	L14 (A)			
GA (B) / Mn	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21	L20 (h)		L14 (A)			
GA (B) / Na	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21						
GA (B) / P	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21	L15 (n)		L14 (A)	L20 (n)		
GA (B) / S	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21	L15 (h)	L20, L14(>15)				

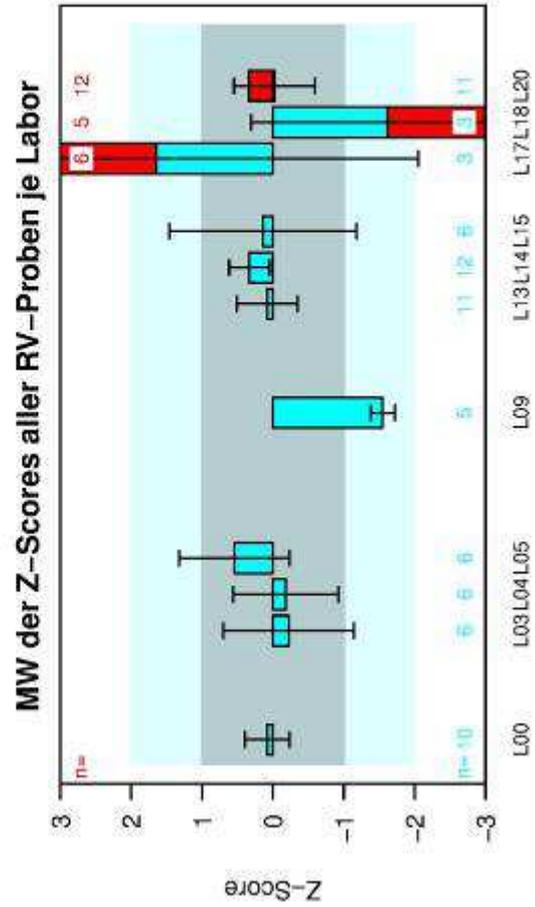
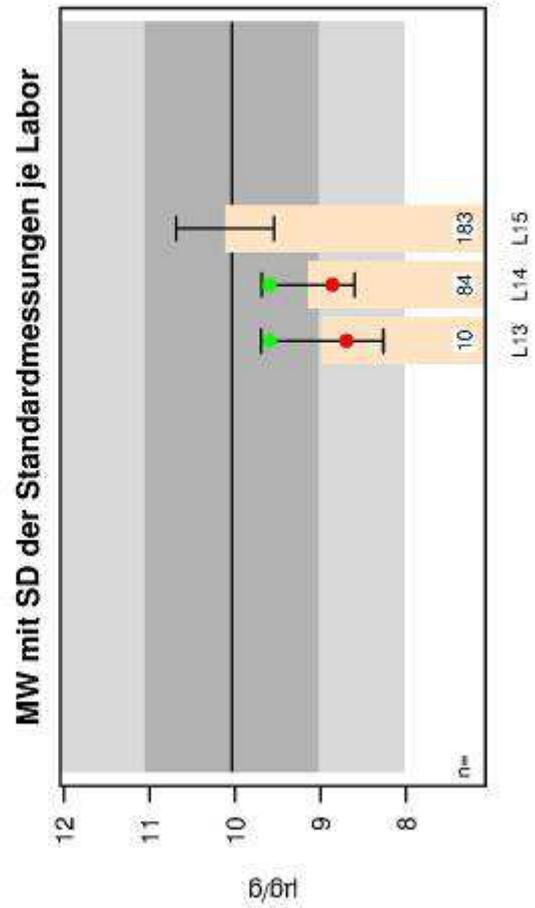
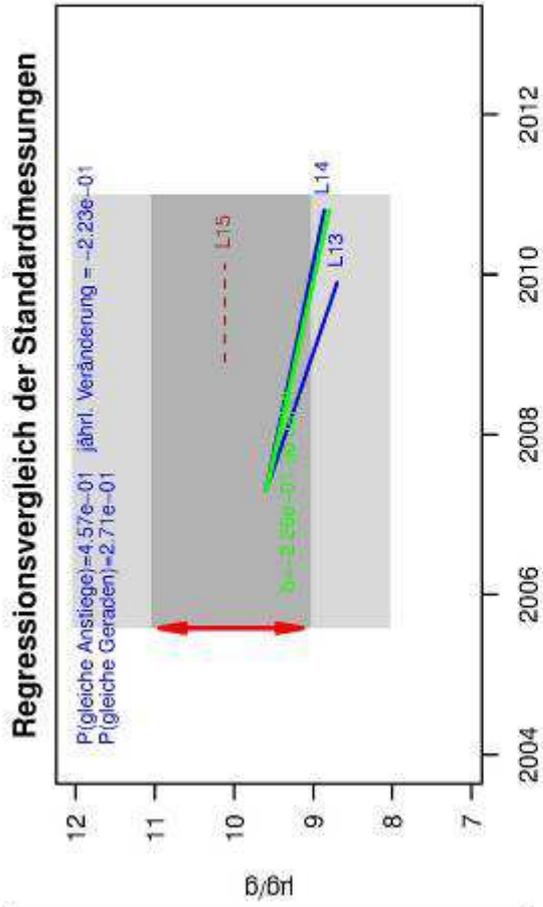
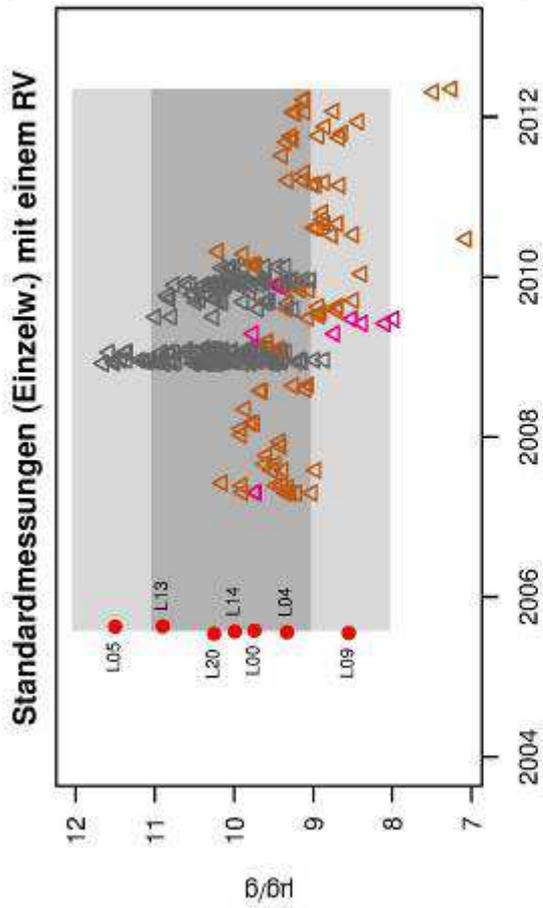
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Cd



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10% (Light gray box)
- 20% (Dark gray box)

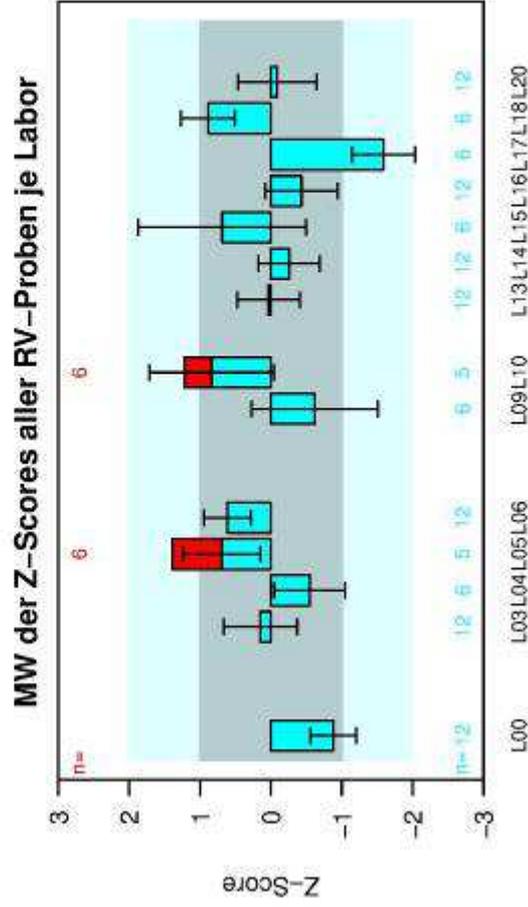
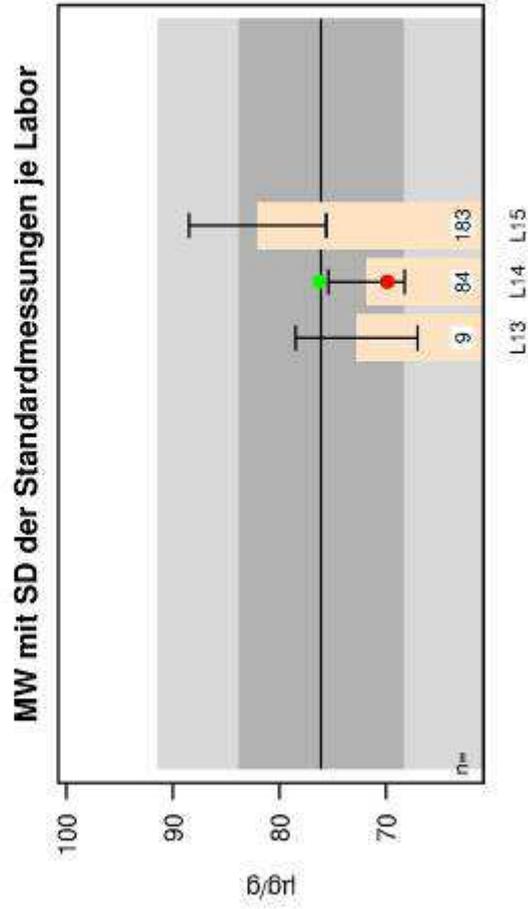
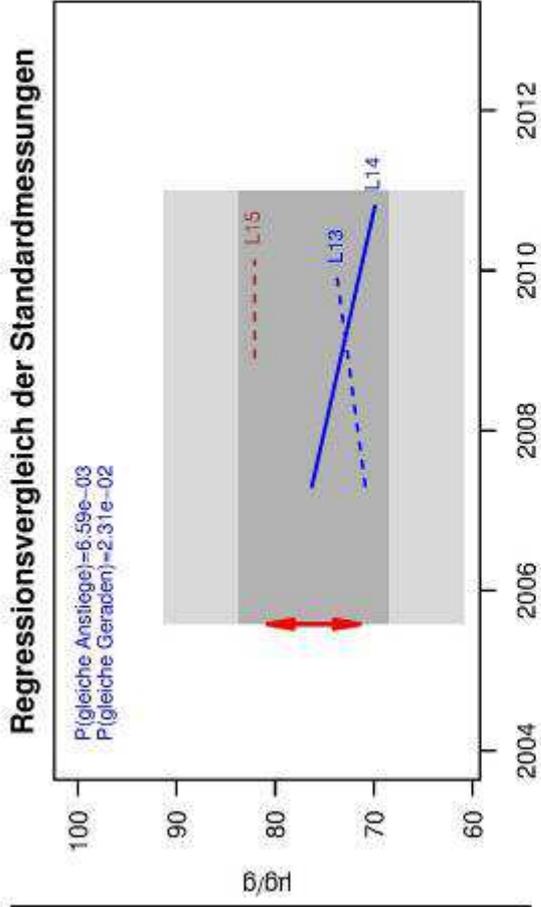
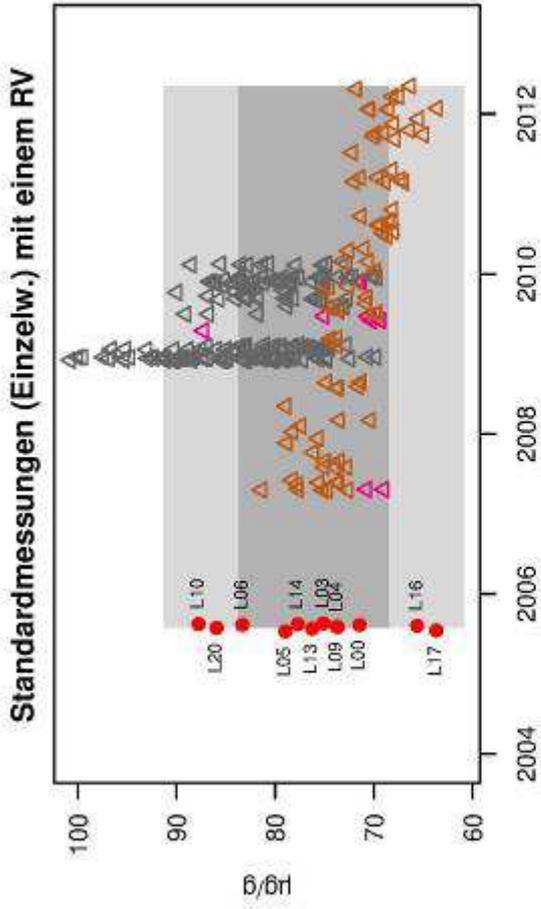
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Co



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

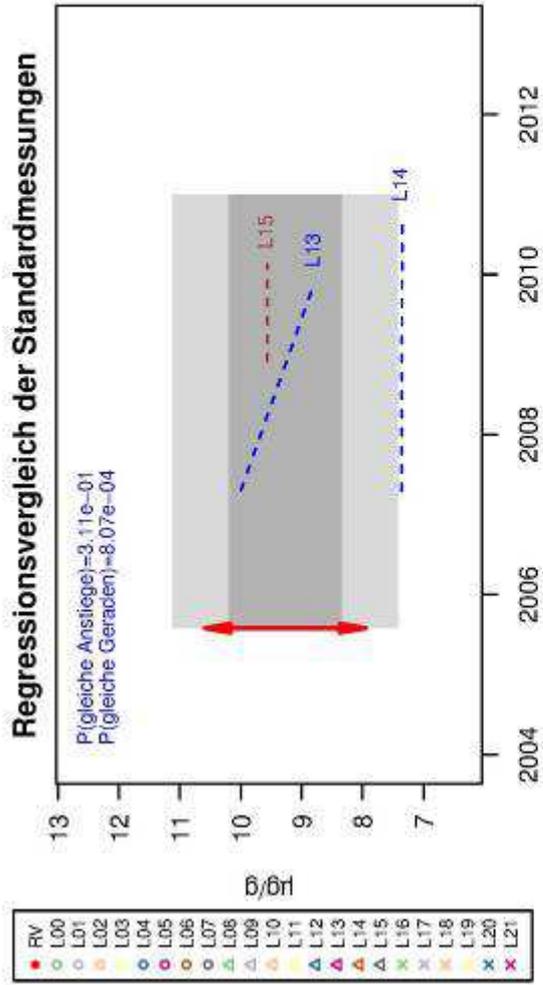
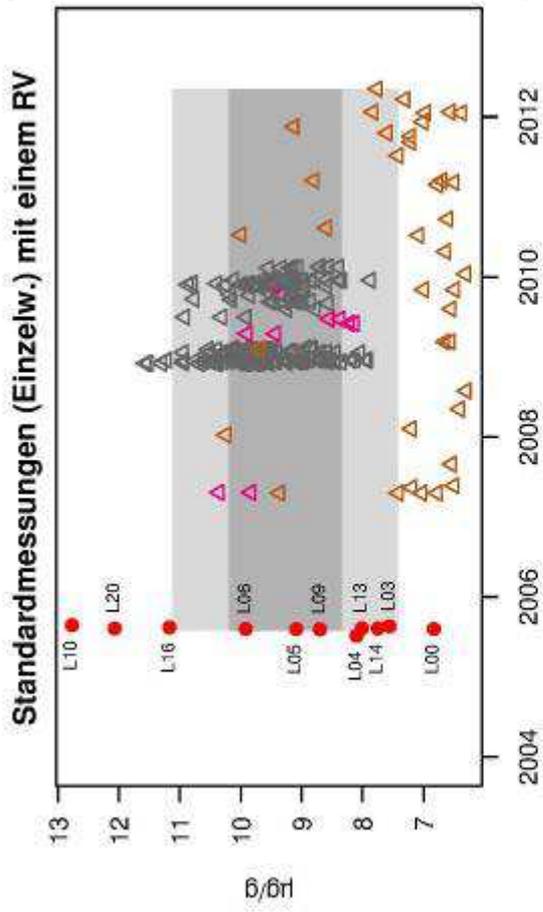
- 10%
- 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Cr

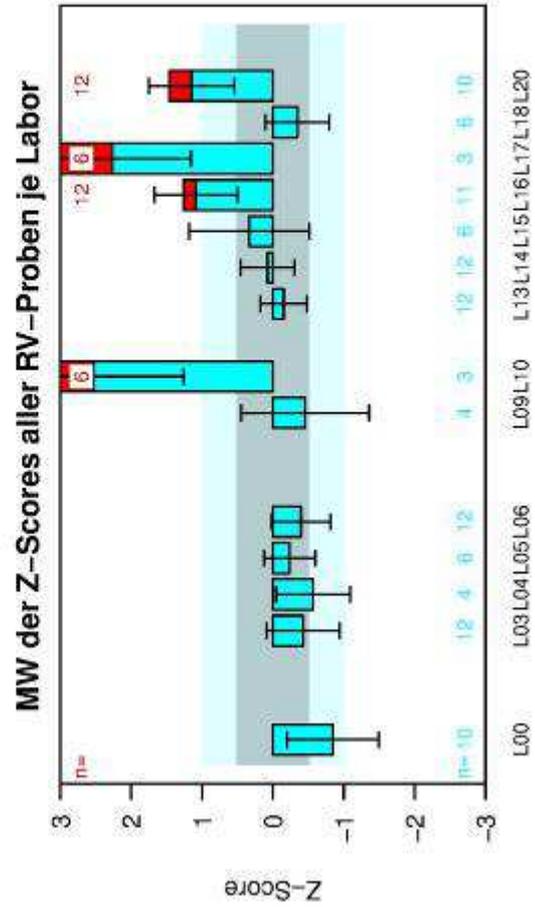
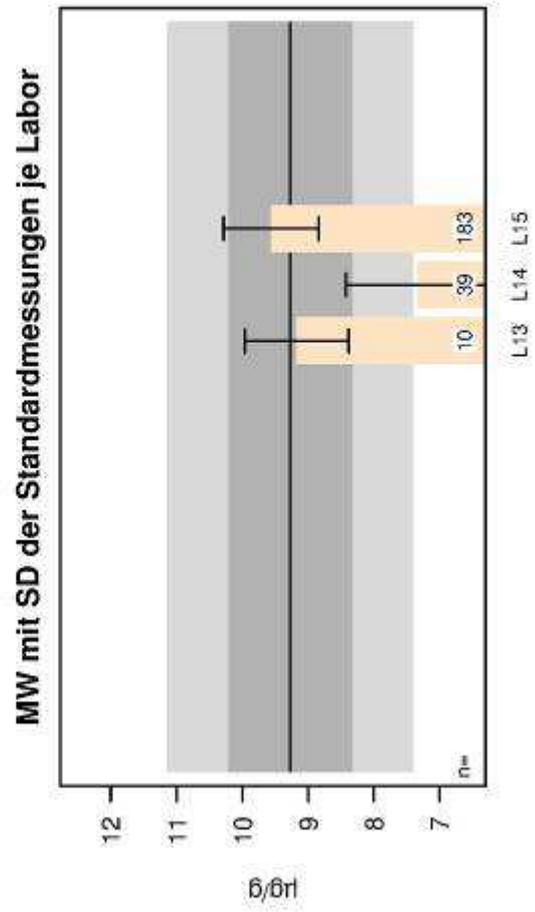


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% ■ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Cu



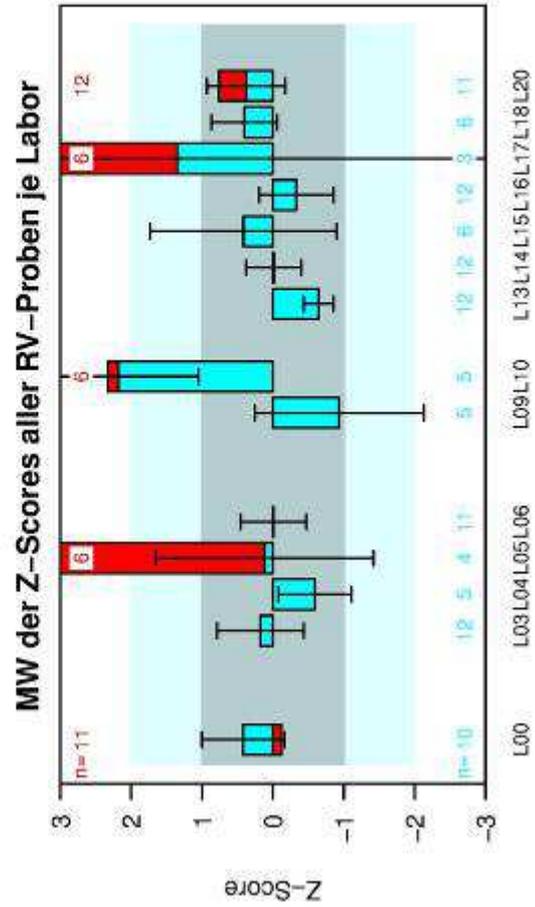
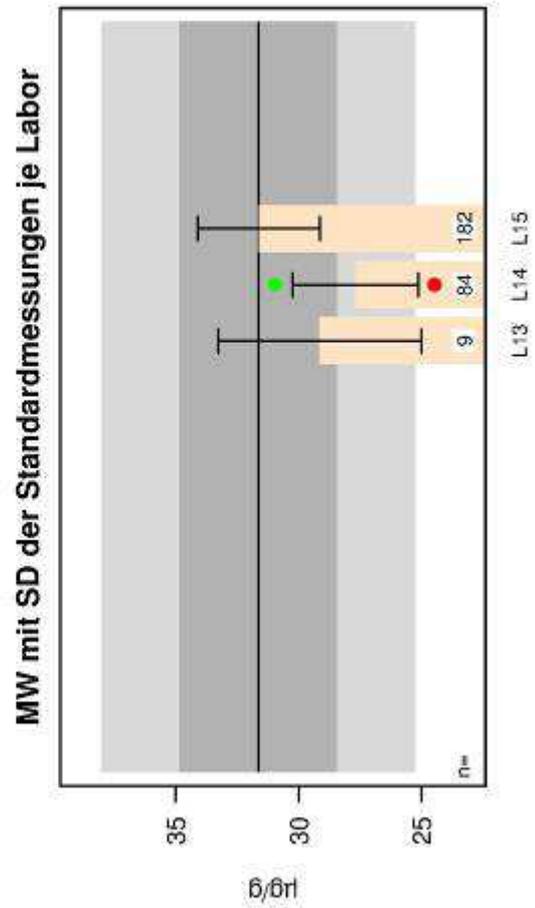
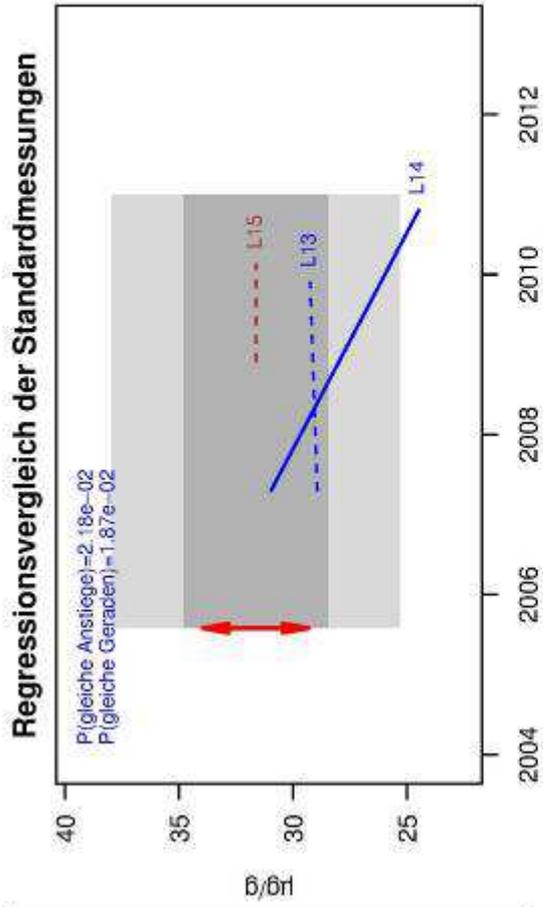
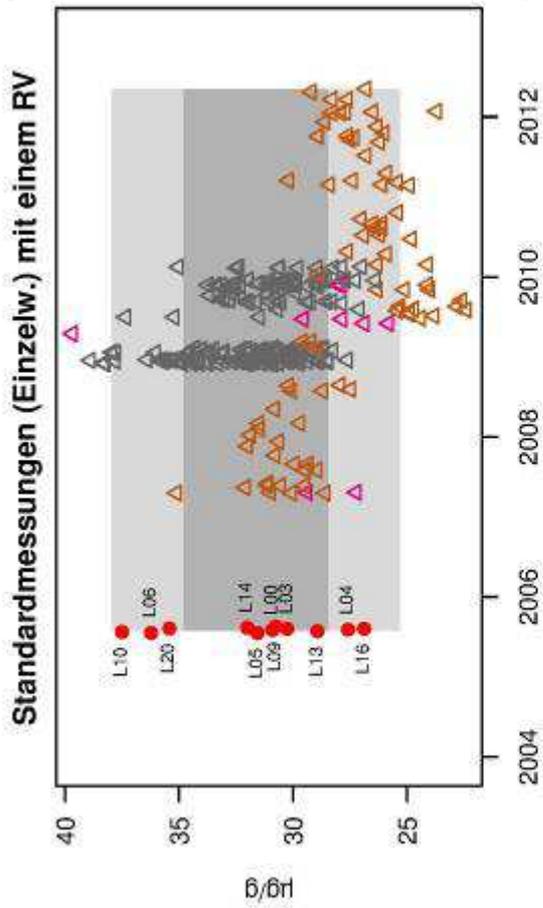
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10%
- 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Ni

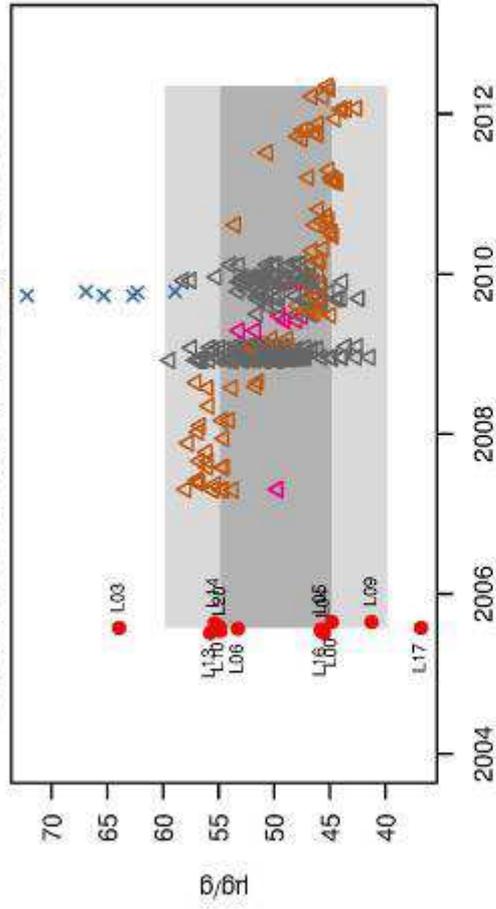


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

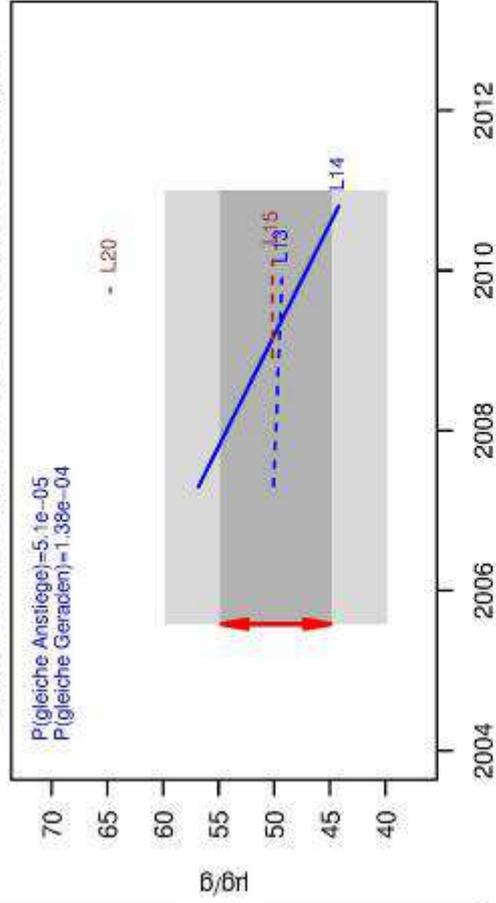
- 10% (light gray)
- 20% (dark gray)

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Pb

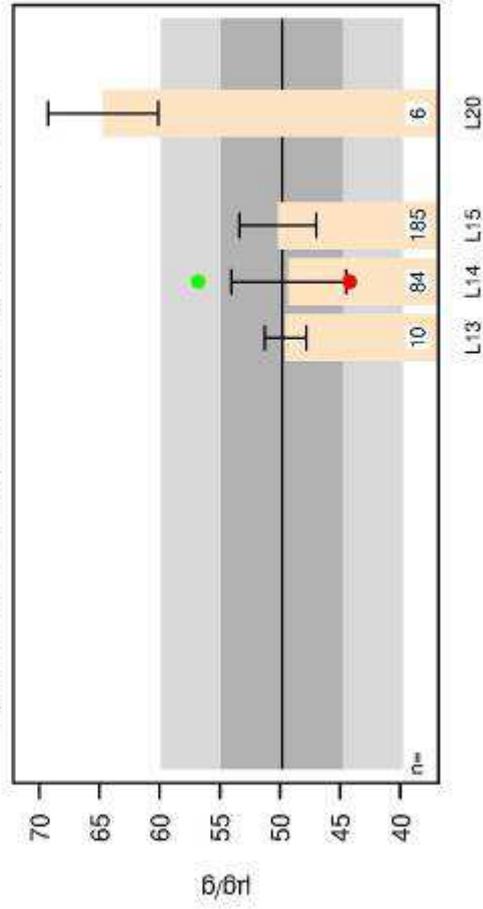
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



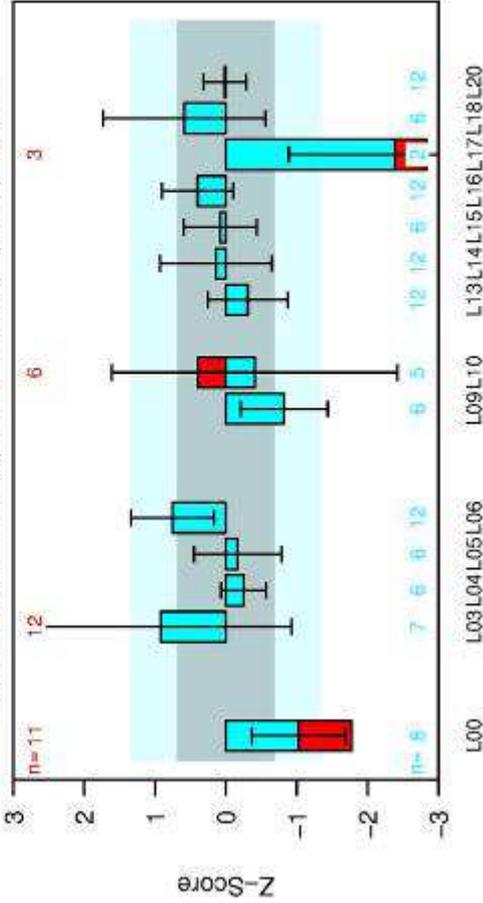
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

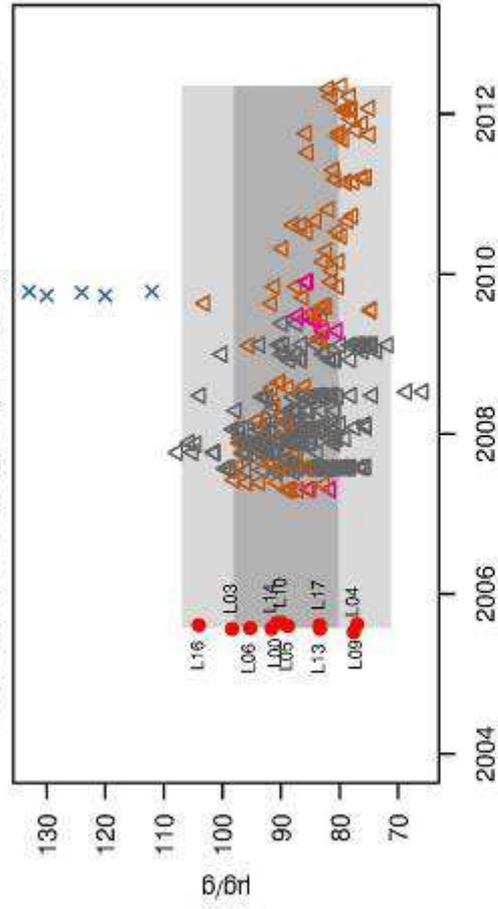


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

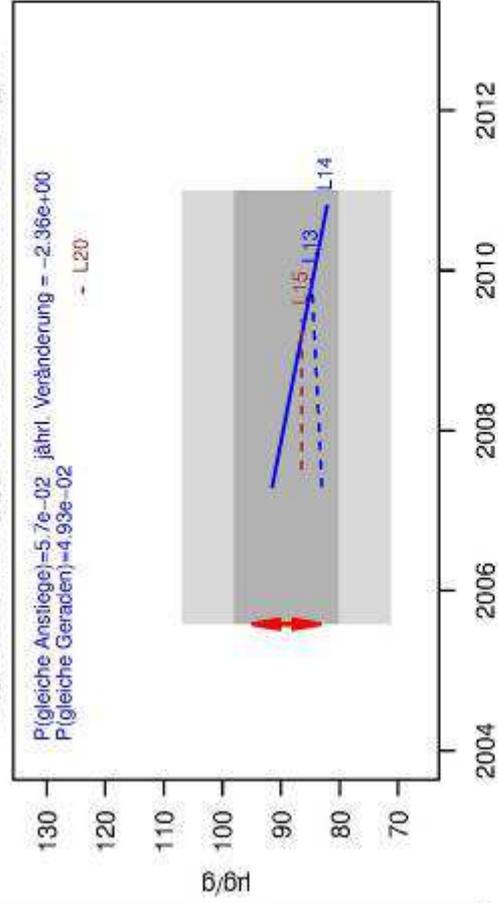


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: GA (B) , Parameter : Zn

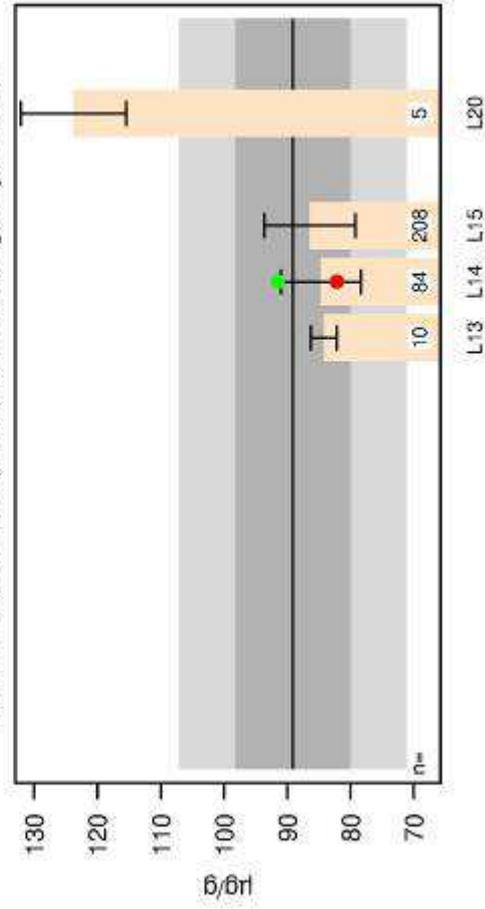
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



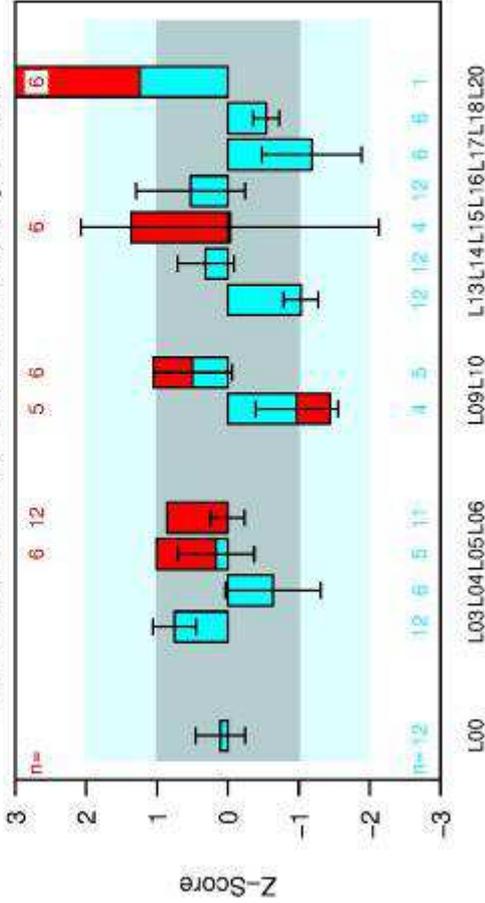
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%

Tabelle 16a: Bewertung der Ergebnisse der Gesamtaufschlüsse (Schwermetalle) von Böden (GA)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
GA (B) / Cd	ng/g	niedrig	3	x	x	x	
GA (B) / Co	µg/g	niedrig	3	x	x	x	
GA (B) / Cr	µg/g	mittel	3	x	x	x	
GA (B) / Cu	µg/g	niedrig	3	x	x	x	
GA (B) / Ni	µg/g	mittel	3	x	x	x	
GA (B) / Pb	µg/g	mittel	3	x	x	x	
GA (B) / Zn	µg/g	mittel	4	8	25	nein	

Tabelle 16b: Bewertung der Ergebnisse der Gesamtaufschlüsse (Schwermetalle) von Böden (GA) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	rel. Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
GA (B) / Cd	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L20, L21	L15 (sh)	L14, L15(>15)				
GA (B) / Co	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L20, L21	L 13 (n)		L13 (A), L14 (A)			
GA (B) / Cr	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L20, L21			L14 (A)			
GA (B) / Cu	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L20, L21	L14 (sn)	L14		<u>L20 (h)!A, L16 (h)!A</u>		
GA (B) / Ni	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L20, L21	L14 (n)	L13	L14 (A)			
GA (B) / Pb	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21	L20 (sh)		L14 (A)	<u>L0 (n)A</u>		
GA (B) / Zn	L0, L1, L3, L4, L6, L8, L11, L18, L21	L20 (sh)		L14 (A)	<u>L13 (n)</u>		

7.2.11 Bewertung der Ergebnisse der Oxalat-Extrakte von Böden (OX)

Der Oxalat-Extrakt wurde nicht im Rahmen der BZE II, sondern nur für die Level I- und II-Erhebungen auf europäischer Ebene (Biosoil, FutMon) durchgeführt. Für die BZE II-Auswertung spielen deshalb die Ergebnisse der Standard-Messungen und der Ringversuche keine Rolle. Für Auswertungen im Rahmen von ICP Forests sind die Ergebnisse dennoch interessant und werden deshalb der Vollständigkeit halber in diesem Bericht mit ausgewertet.

Immerhin 7 Labore haben Standardmessergebnisse für den Oxalat-Extrakt geliefert. Die relativen Standardabweichungen innerhalb der Labore liegen durchweg deutlich unter 10 %.

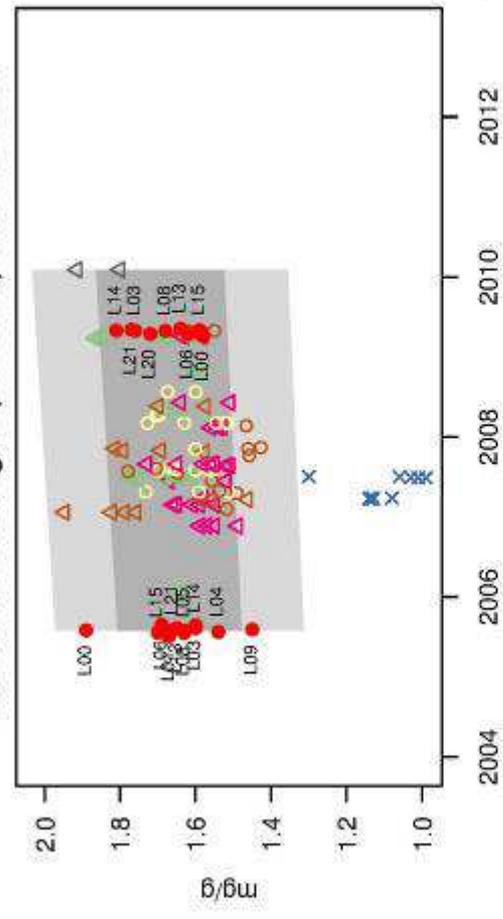
Die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen liegen für die beiden Parameter Fe und Al mit Ausnahme jeweils eines Labore im Bereich +/- 10 %. Auch bei den Ringversuchen bewegen sich die Streuungen in diesem Bereich.

Es kann daher festgestellt werden, dass die Ergebnisse des Oxalat-Extraktes gut vergleichbar sind.

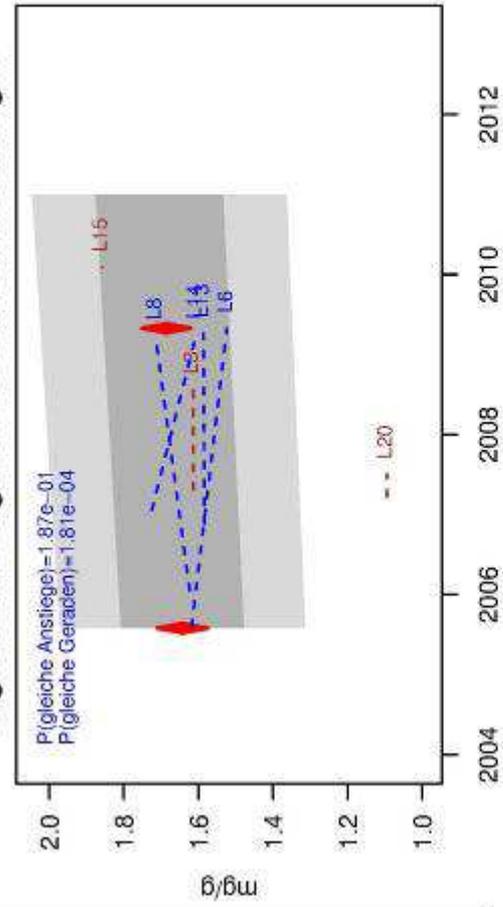
Die Ergebnisse im Einzelnen sind den Tabellen 17 a und b zu entnehmen.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: OX (B) , Parameter : Al

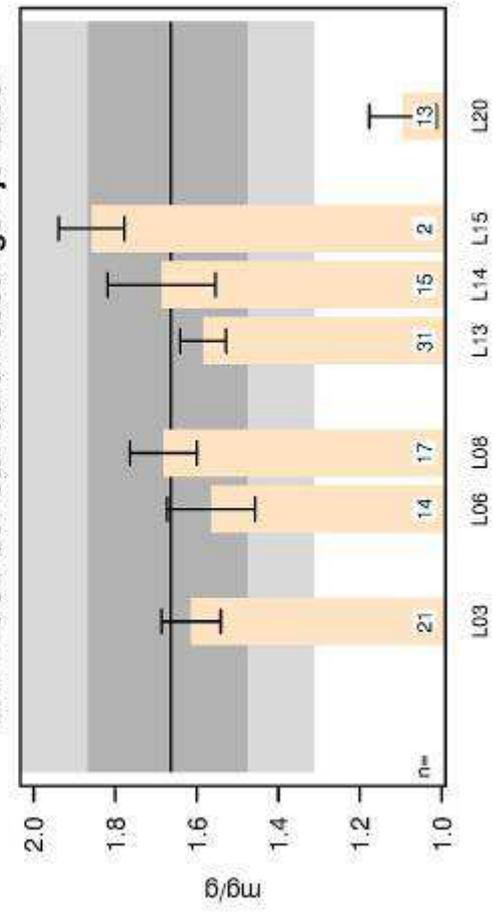
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



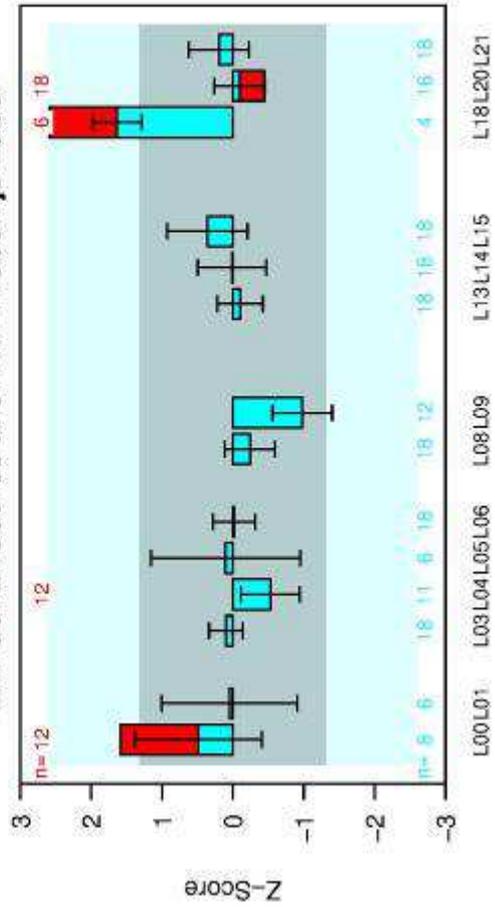
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

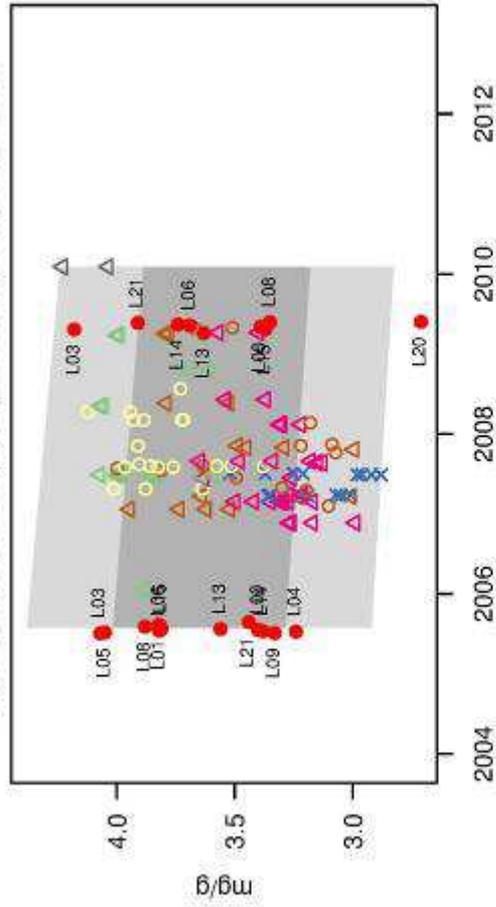


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

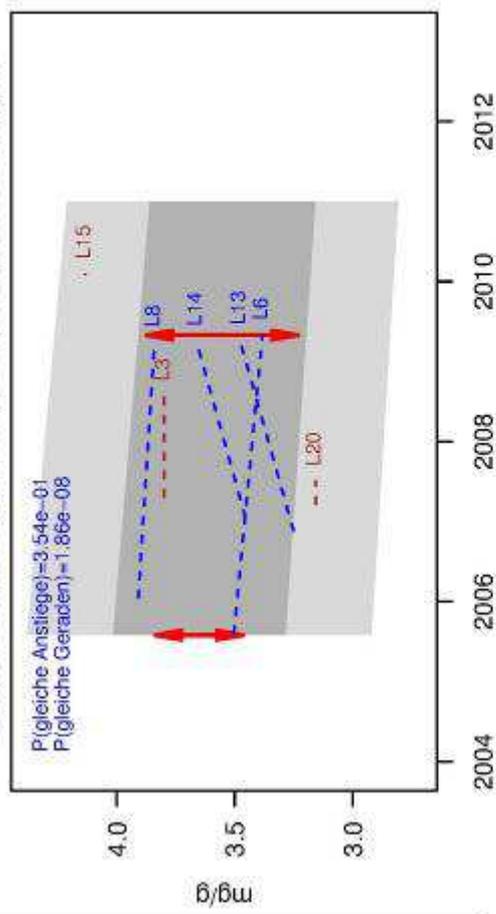


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: OX (B) , Parameter : Fe

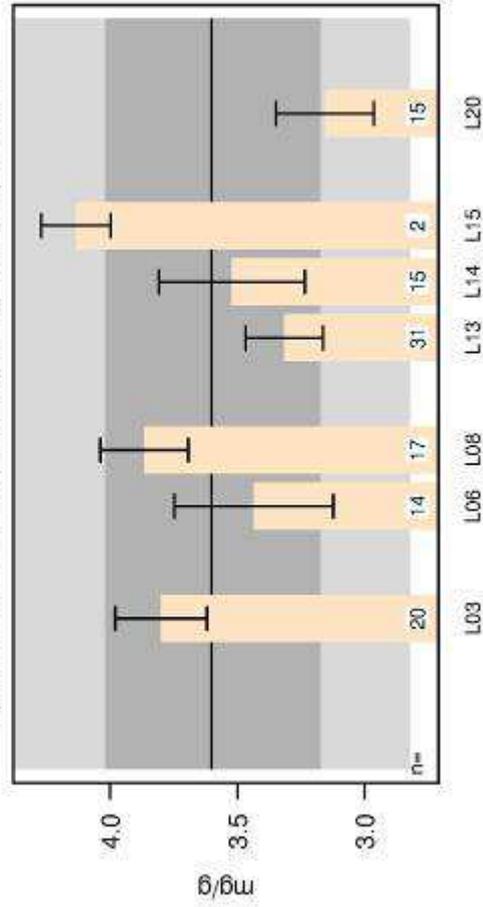
Standardmessungen (Einzelw.) mit zwei RVn



Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor



MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

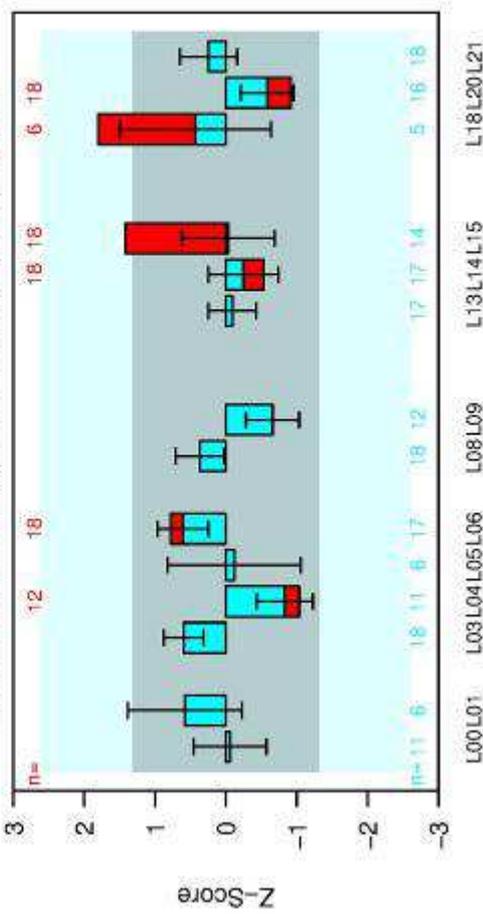


Tabelle 17a: Bewertung der Ergebnisse der Oxalat-Extrakte von Böden (OX)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
OX (B) / Al	mg/g	mittel	7	10	20	nein	leichte Zunahme
OX (B) / Fe	mg/g	mittel	7	13	20	nein	leichte Abnahme

Tabelle 17b: Bewertung der Ergebnisse der Oxalat-Extrakte von Böden (OX) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore							
Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
OX (B) / Al	L0, L1, L4, L11, L18, L21	L20 (sn)			L9 (n)		
OX (B) / Fe	L0, L1, L4, L11, L18, L21	L20 (n), L15 (h)					

7.2.12 Bewertung der Ergebnisse der AKe-Bestimmungen (EU-Methode) an Böden (AKEE)

Die AK-Bestimmung mit der EU-Methode, bei der die Proben mit 0,1 n BaCl₂-Lösung geschüttelt werden, wurde nicht im Rahmen der BZE II, sondern nur für die Level I- und II-Erhebungen auf europäischer Ebene (Biosoil, FutMon) durchgeführt. Für die BZE II-Auswertung spielen deshalb die Ergebnisse der Standard-Messungen und der Ringversuche keine Rolle. Für Auswertungen im Rahmen von ICP Forests sind die Ergebnisse dennoch interessant und werden deshalb der Vollständigkeit halber in diesem Bericht mit ausgewertet.

6 Labore haben Standardmessergebnisse für die AK-Bestimmung geliefert. Die relativen Standardabweichungen innerhalb der Labore liegen für die Parameter mit nicht zu niedrigen Konzentrationen (Al, Ca, Mg, K) fast immer deutlich unter 10 %. Das ist sogar noch etwas besser als bei der deutschen AKe-Methode. Bei den Parametern mit geringen bis sehr geringen Gehalten (Fe, Mn, H, Na) kann die laborinterne relative Standardabweichung bis zu 25 % hoch sein, liegt aber noch unter der bei der deutschen AKe-Methode.

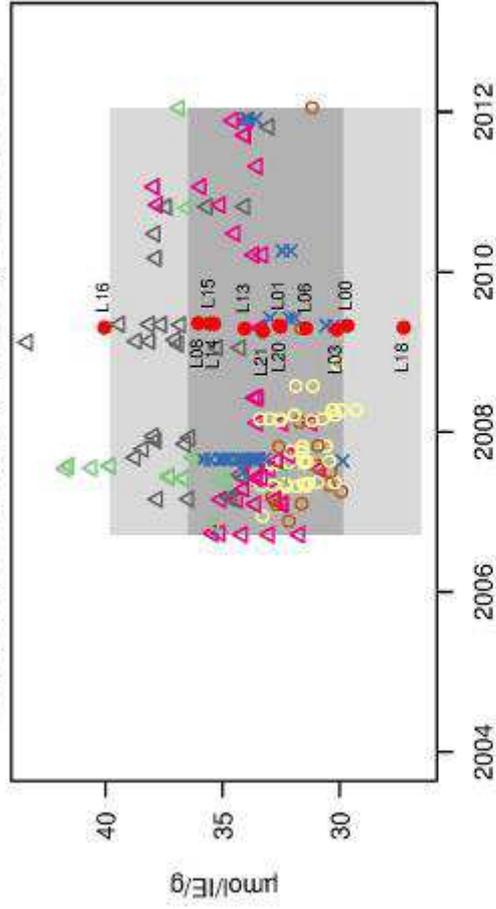
Für die Parameter Al, Ca, Mg und K liegen die Variationen der Mittelwerte der Standardmessungen fast vollständig im Bereich von +/- 10 %, bei den Mittelwerten der Z-Scores der Ringversuche im Bereich von im Mittel +/- 20 %. Für Mn ist keine Auswertung möglich, da sich – wie auch bei der deutschen AKe-Methode festgestellt – der Standard mit der Zeit deutlich verändert hat. Die Protonen- und die Na-Werte variieren deutlich stärker (bis +/- 50 %).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Daten der AK-Bestimmungen nach der EU-Methode gut miteinander verglichen werden können.

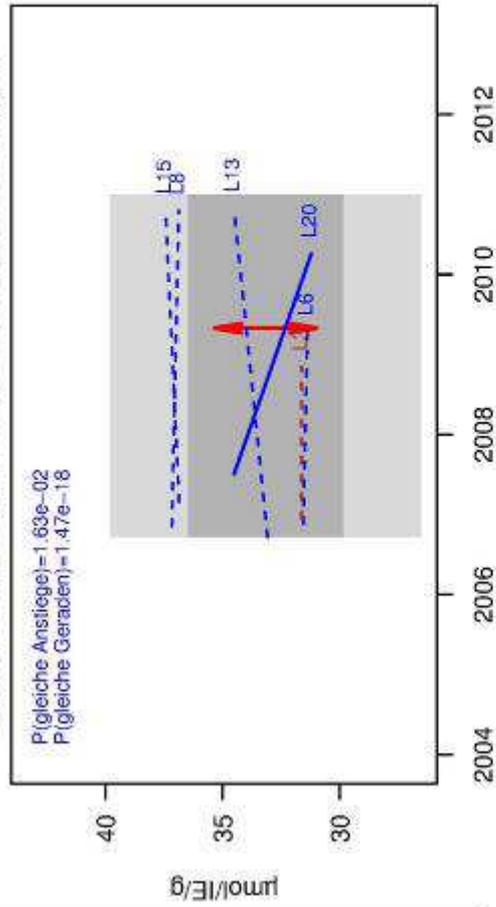
Die Einzeldaten und die der Laborbewertungen sind in Tabelle 18 a und b zusammengefasst.

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKEE (B) , Parameter : AI

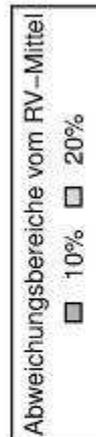
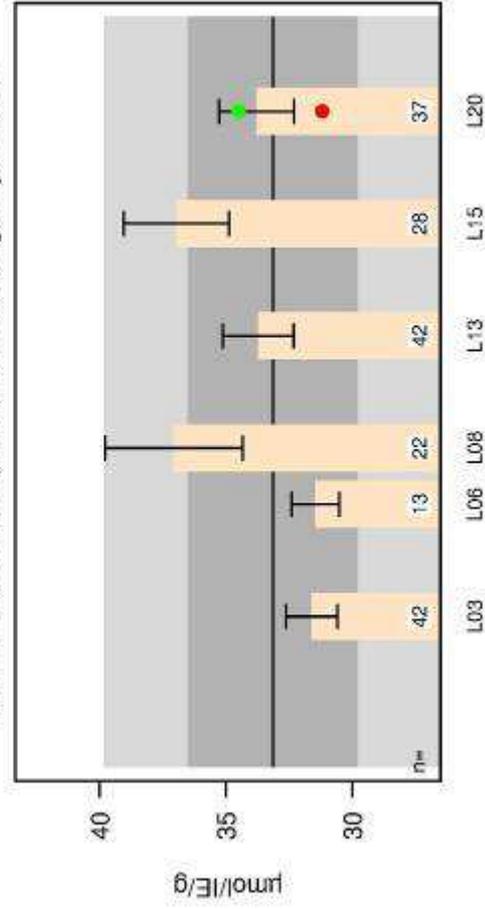
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



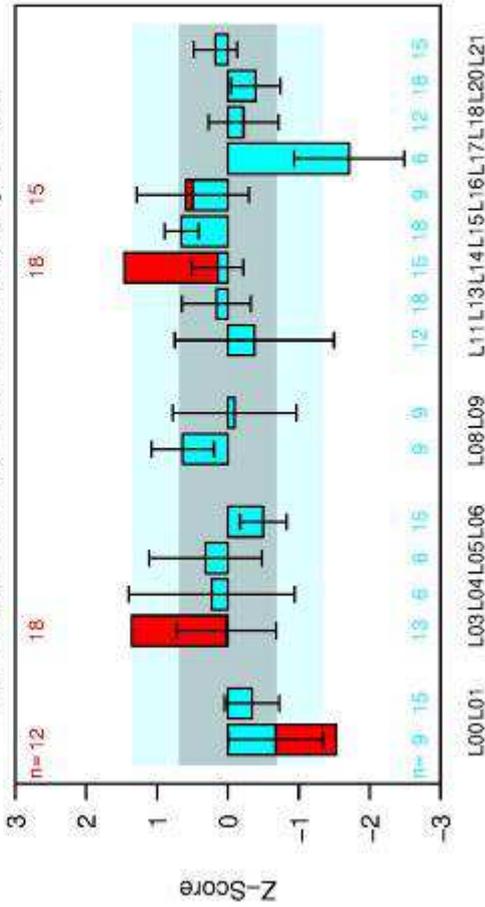
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

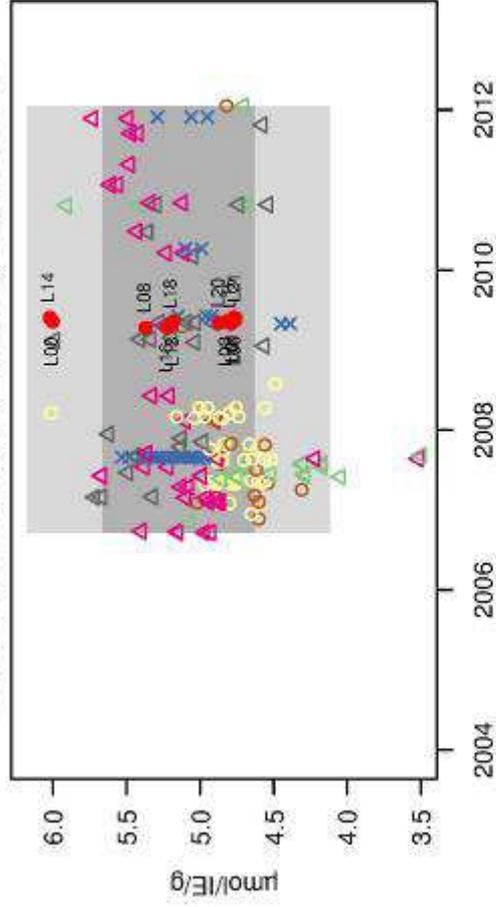


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

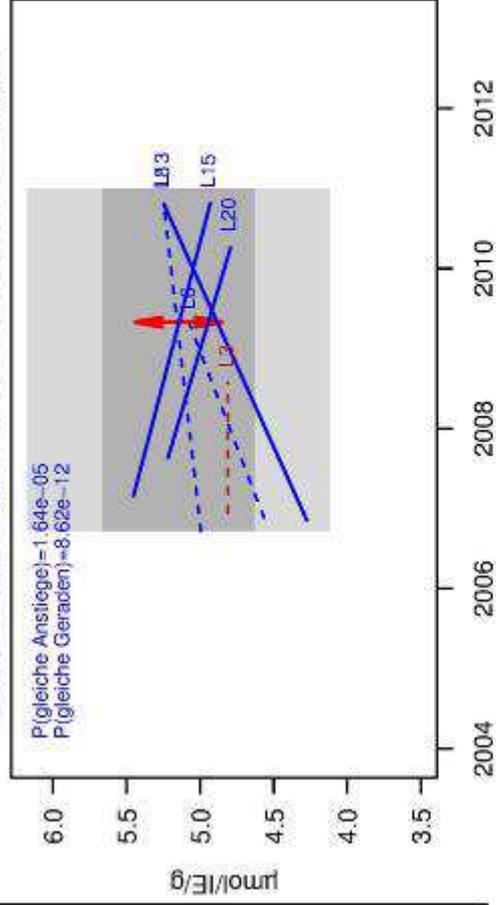


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKEE (B), Parameter: Ca

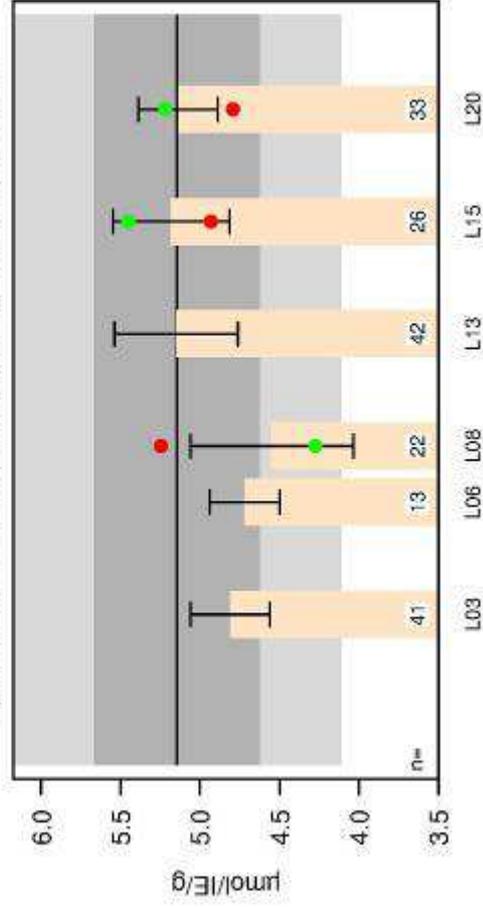
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



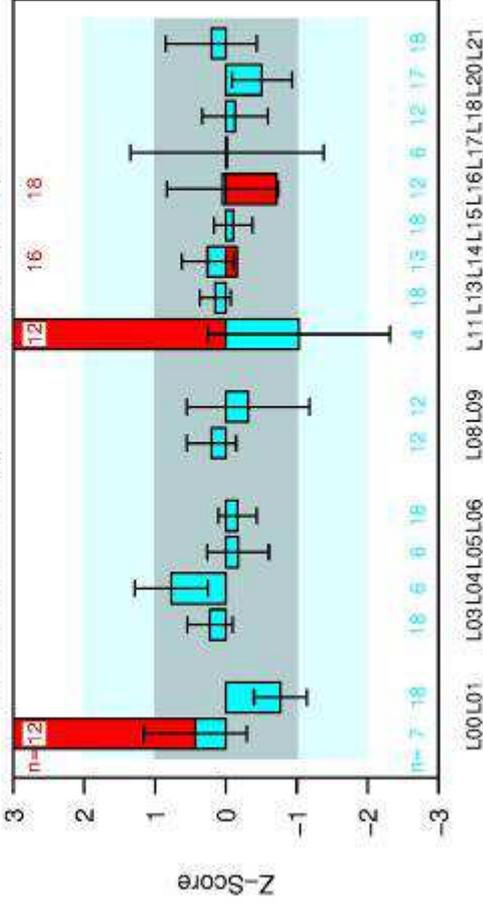
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

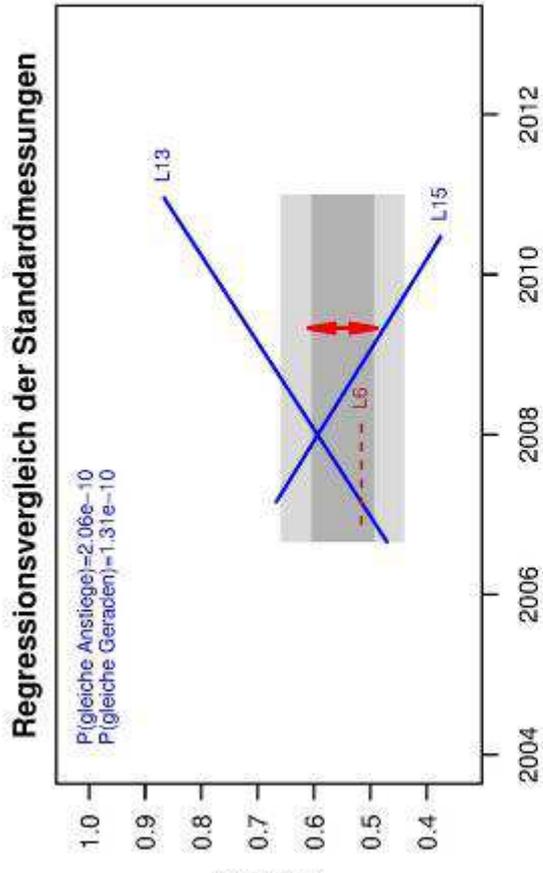
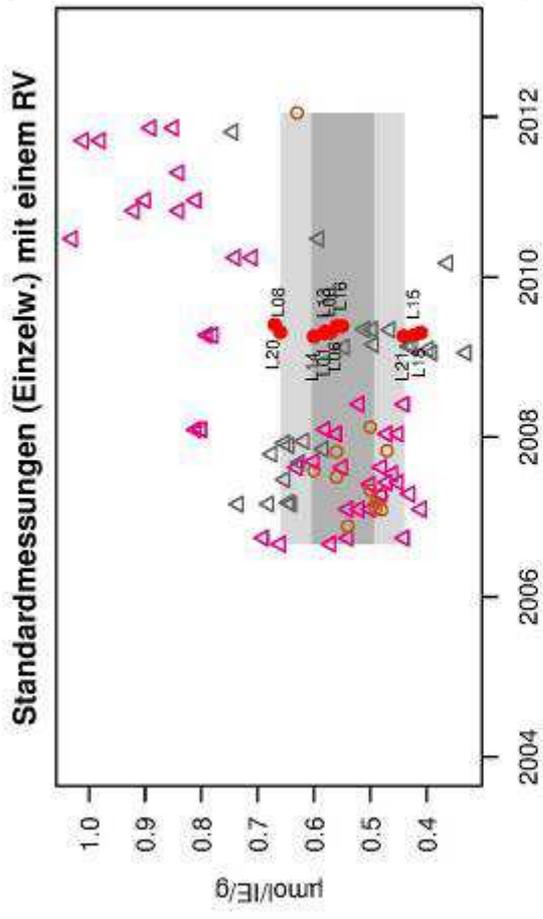


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor

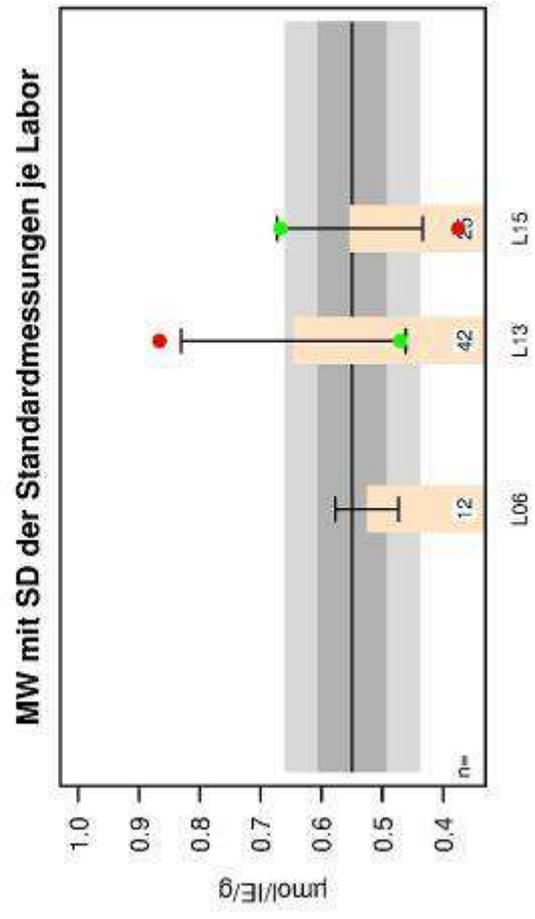


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% ■ 20%

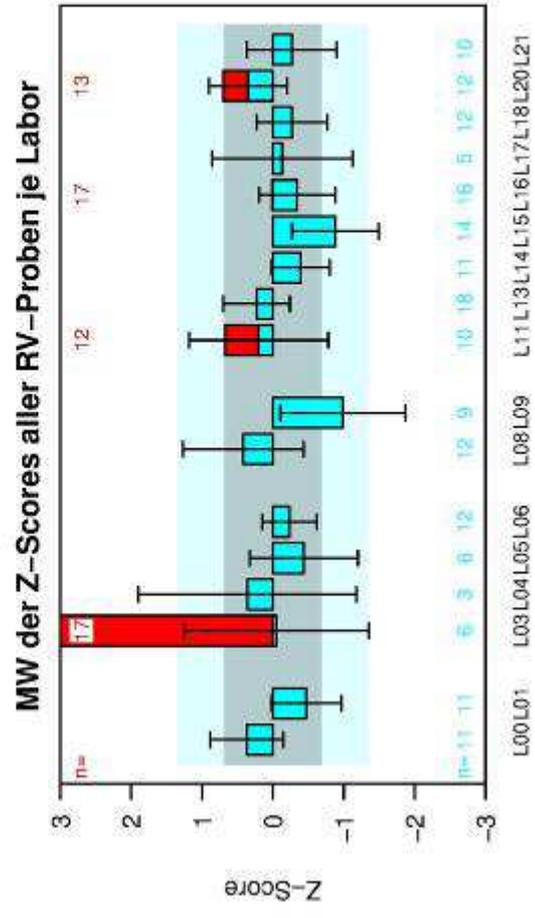
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKEE (B) , Parameter : Fe



- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

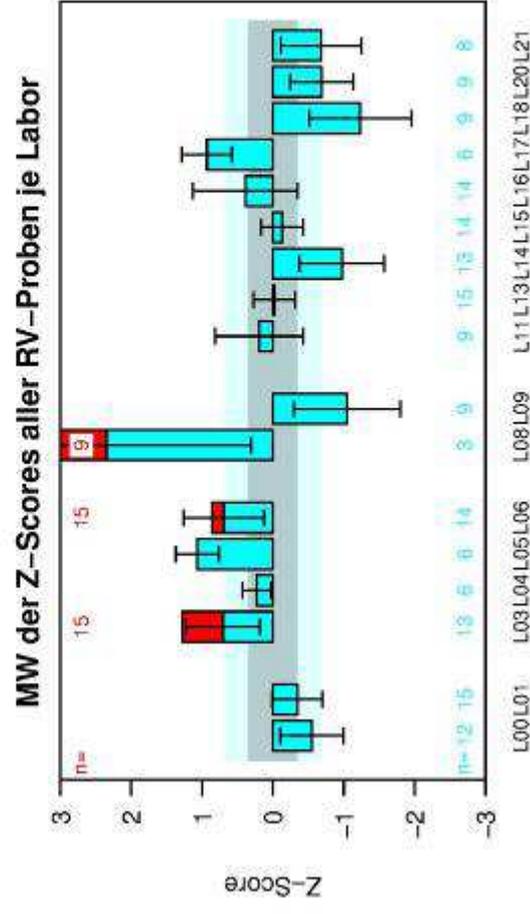
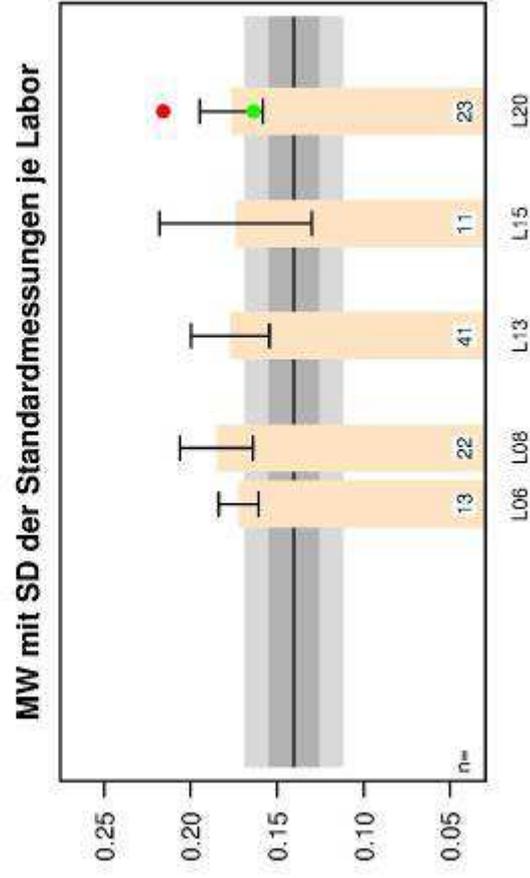
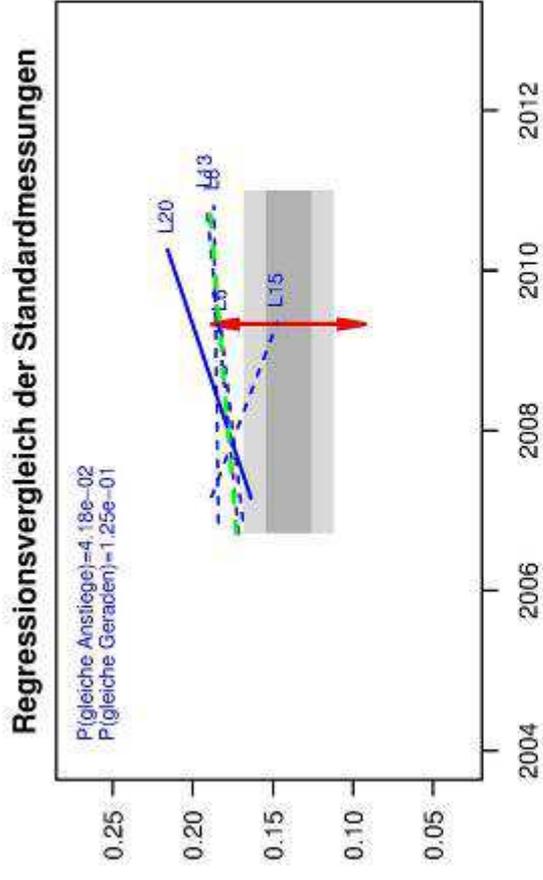
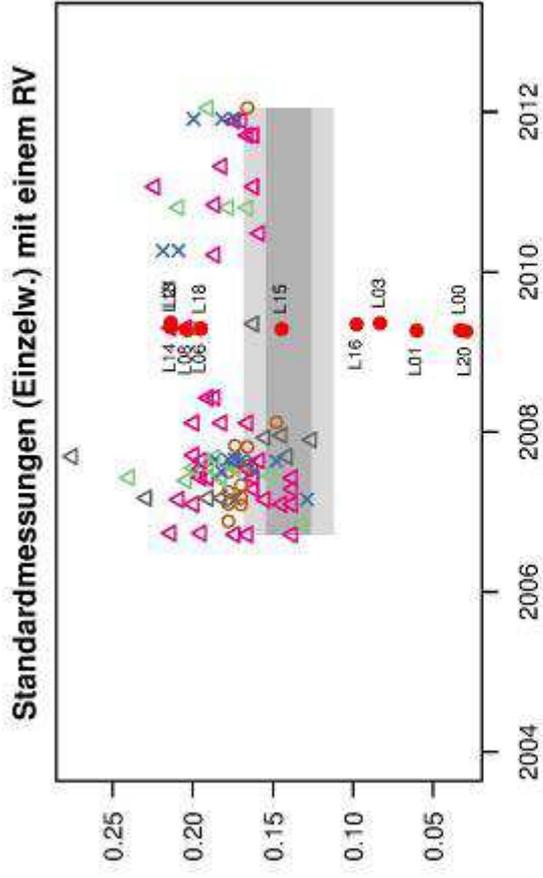


Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 □ 10% □ 20%



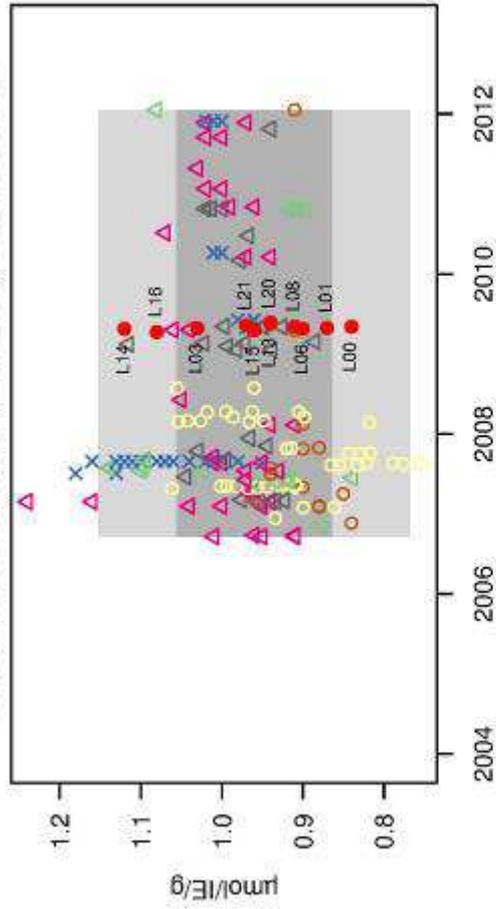
L00L01 L03L04L05L06 L08L09 L11L13L14L15L16L17L18L20L21

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKEE (B), Parameter: $H+(x 10^3)$

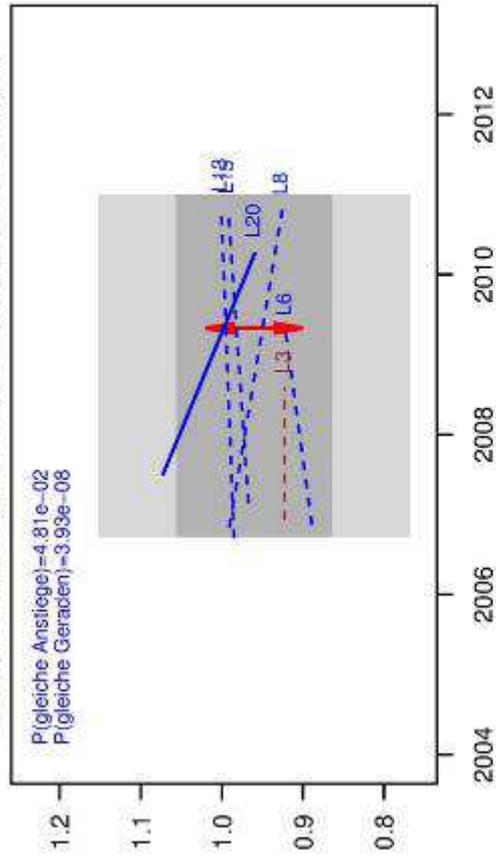


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKEE (B) , Parameter : K

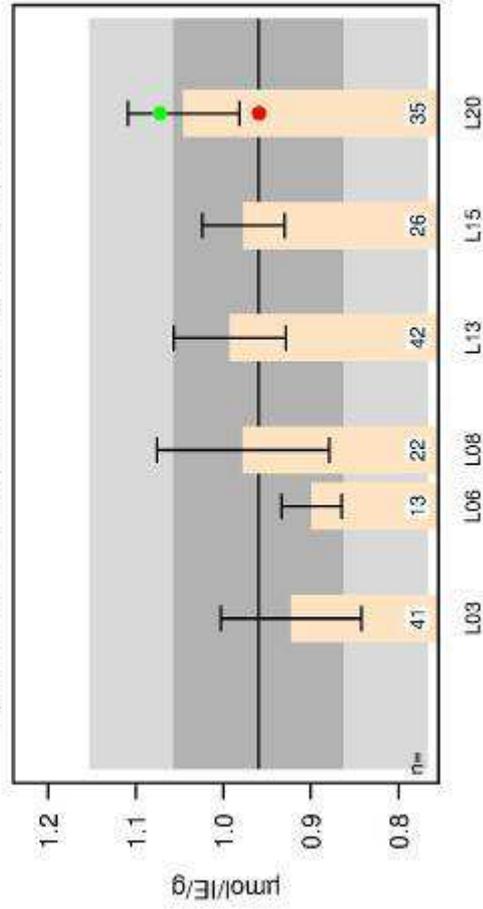
Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV



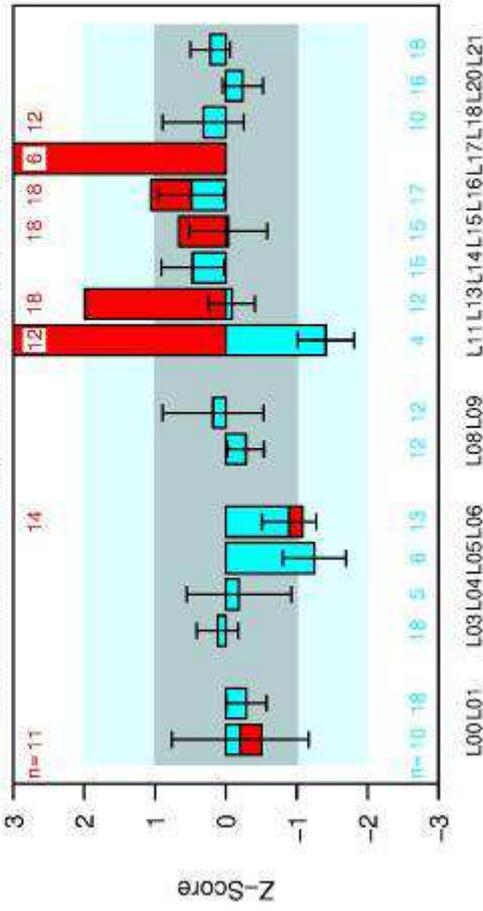
Regressionsvergleich der Standardmessungen



MW mit SD der Standardmessungen je Labor

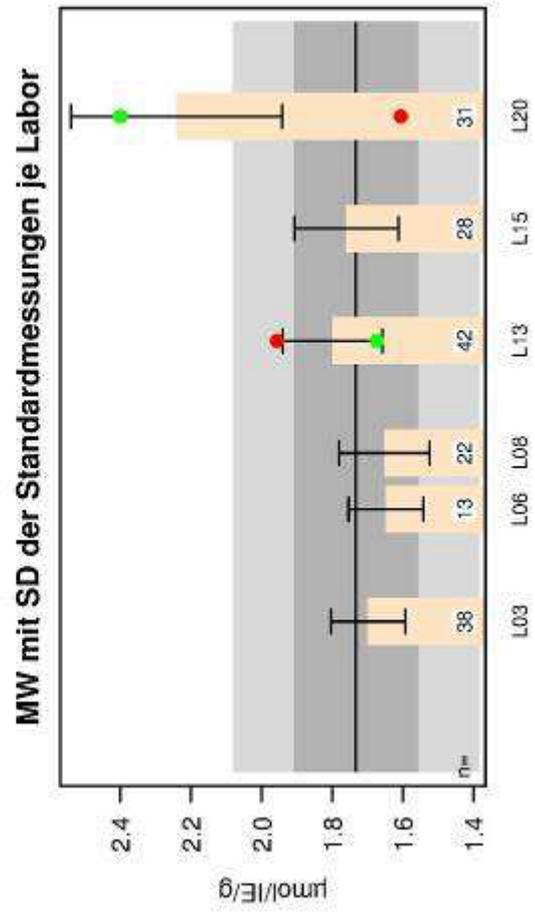
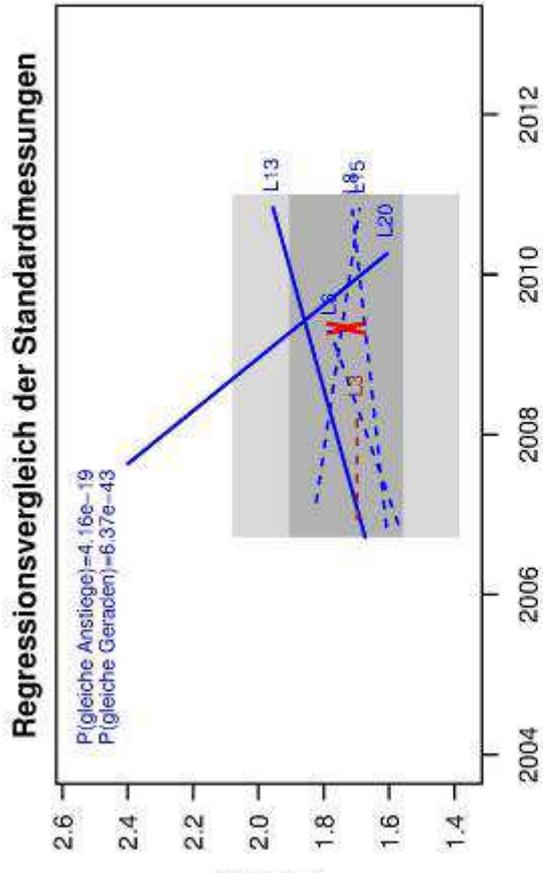
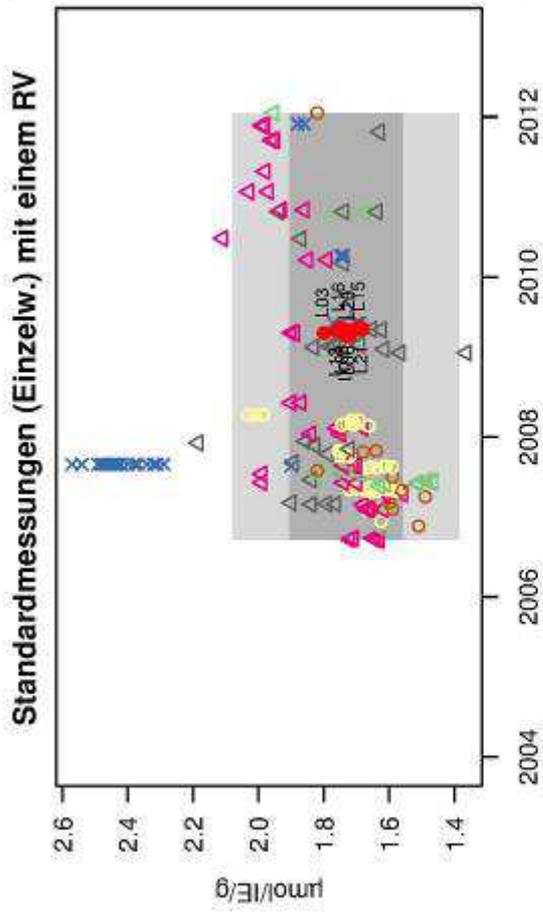


MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



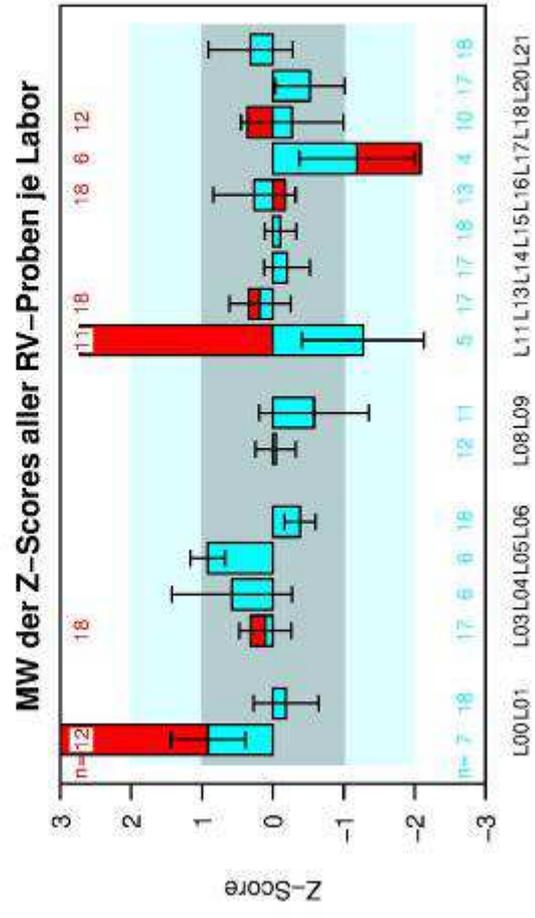
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% ■ 20%

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKEE (B), Parameter: Mg



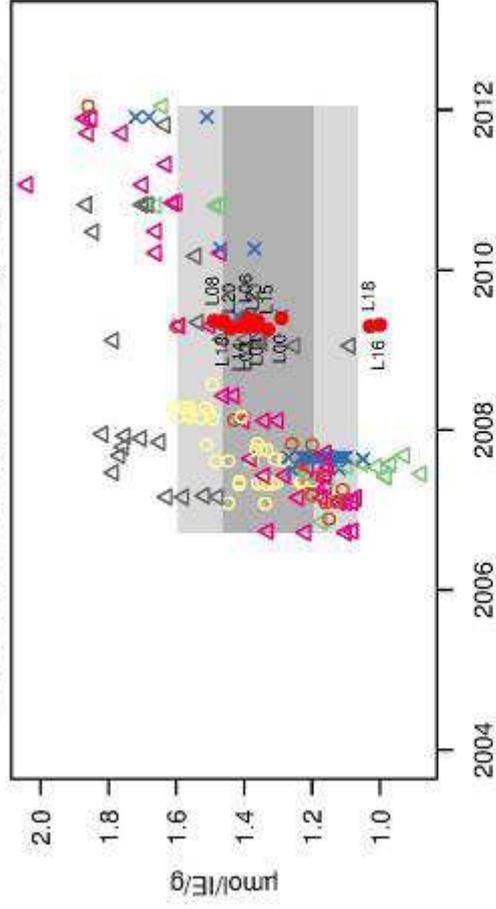
Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

- 10%
- 20%

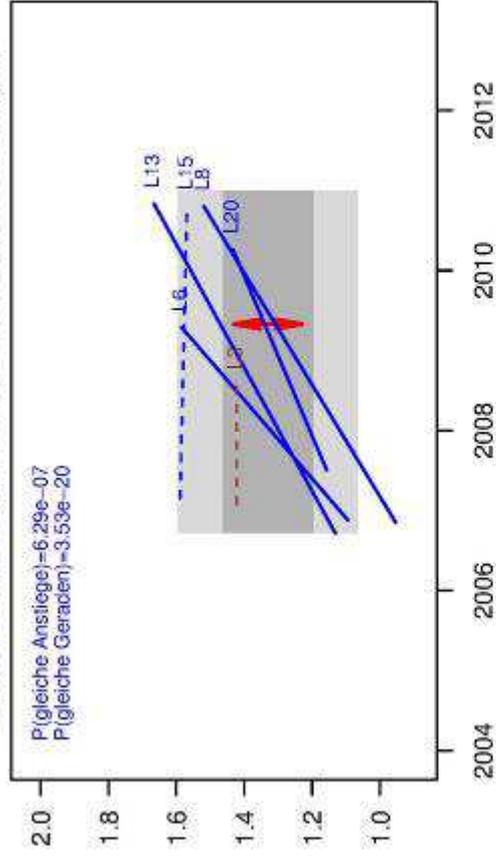


Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKEE (B) , Parameter : Mn

Standardmessungen (Einzelw.) mit einem RV

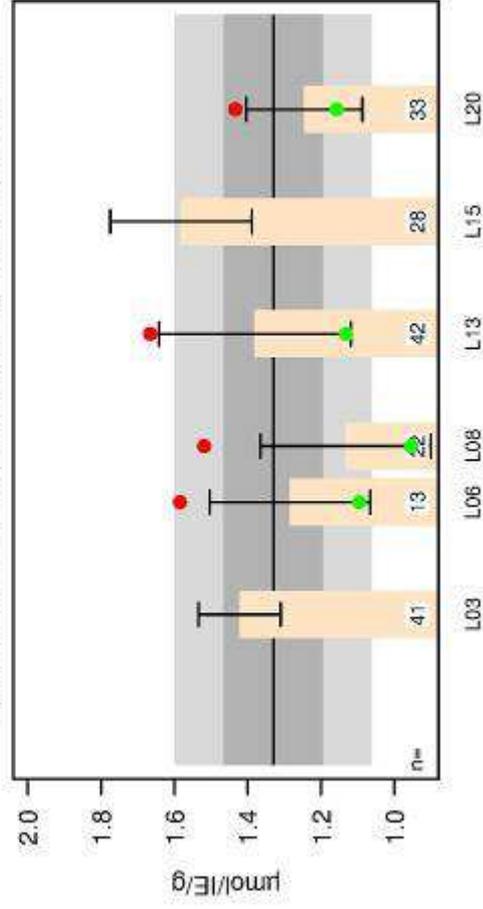


Regressionsvergleich der Standardmessungen



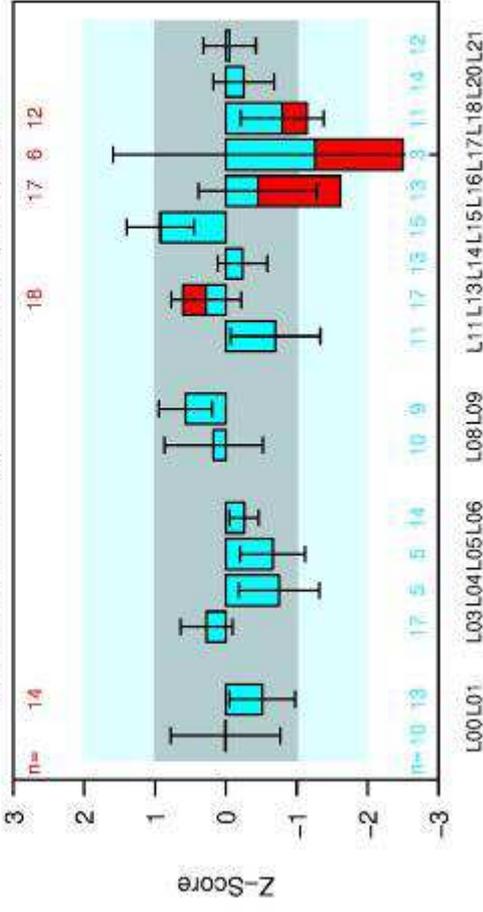
- RV
- L00
- L01
- L02
- L03
- L04
- L05
- L06
- L07
- L08
- L09
- L10
- L11
- L12
- L13
- L14
- L15
- L16
- L17
- L18
- L19
- L20
- L21

MW mit SD der Standardmessungen je Labor

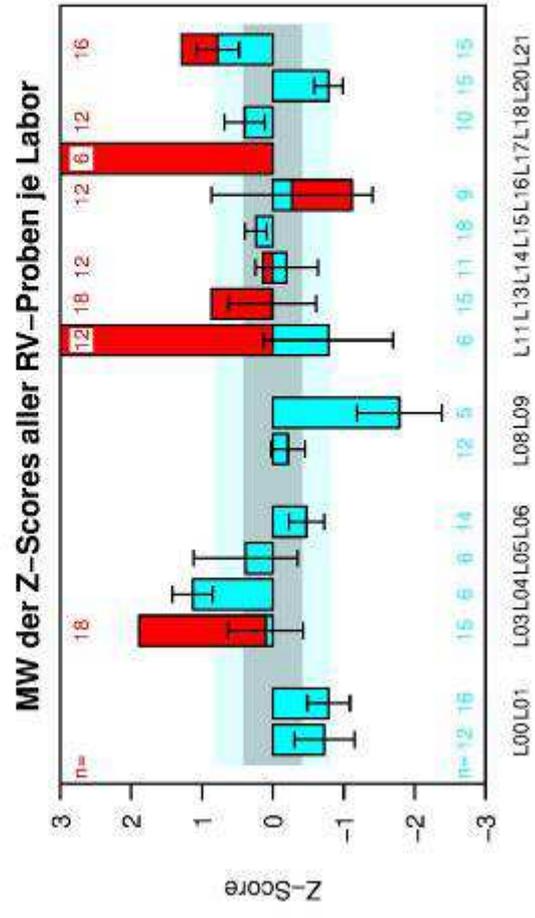
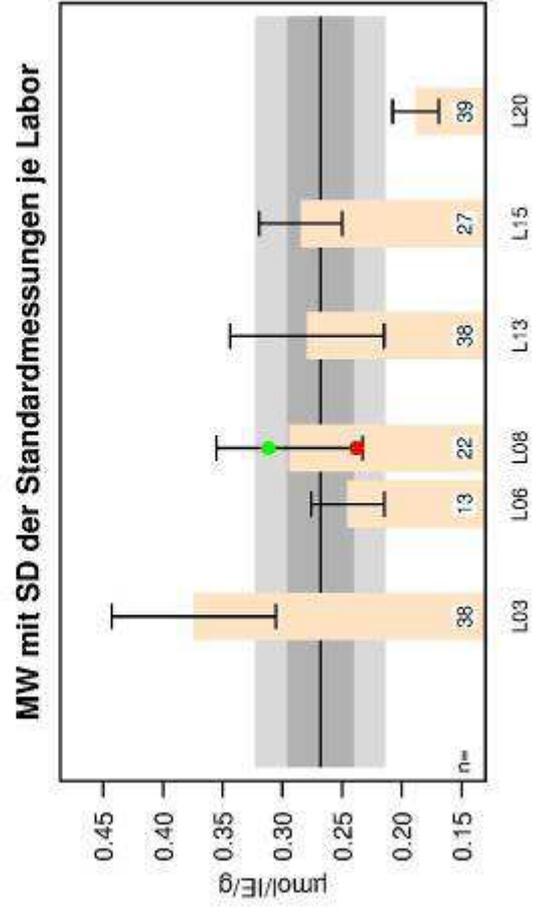
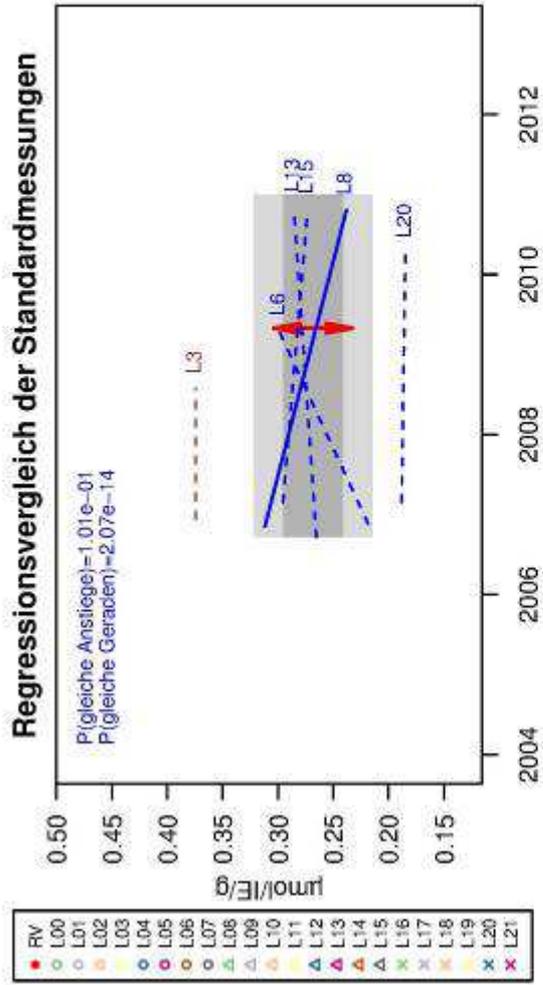
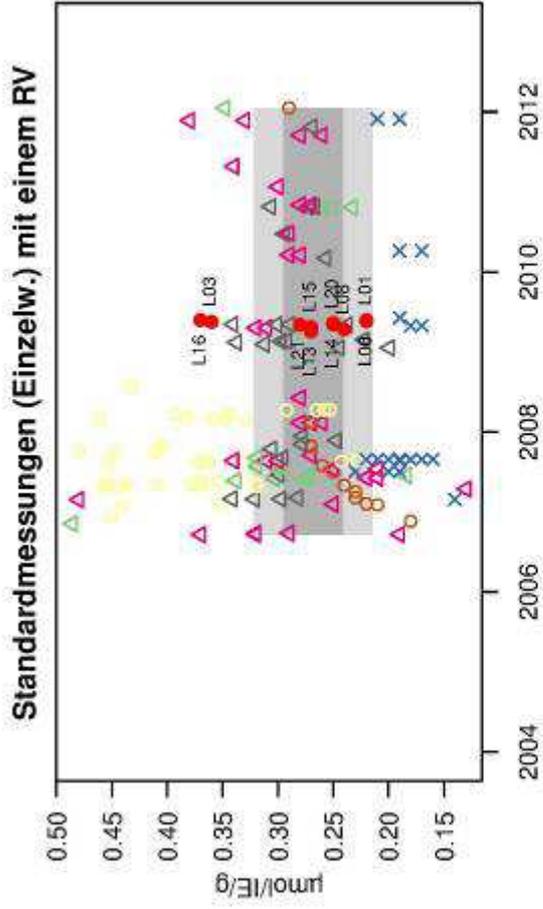


- Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
- 10%
 - 20%

MW der Z-Scores aller RV-Proben je Labor



Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKEE (B) , Parameter : Na



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel
 ■ 10% □ 20%

Tabelle 18a: Bewertung der Ergebnisse der AKe-Bestimmungen (EU-Methode) an Böden (AKEE)

Auswertung alle Labore							
Parameter	Einheit	Gehalt des Standards	Anzahl Labore mit Daten	Variation (Streuung) der Standards (Mittelwerte) +/- % um Mittelw.	Variation (Streuung) der Standards (Einzelwerte) +/- % um Mittelw.	signifikanter Trend für alle Labore (A=Abnahme, Z=Zunahme)	Trend bei 2 Ringversuchen
AKEE (B) / Al	µmol/IE/g	mittel	6	12	25	nein	
AKEE (B) / Ca	µmol/IE/g	mittel	6	12	20	nein	
AKEE (B) / Fe	µmol/IE/g	niedrig	3	x	x	x	
AKEE (B) / H+(x 10 ³)		mittel	5	30	50	nein	
AKEE (B) / K	µmol/IE/g	niedrig	6	10	25	nein	
AKEE (B) / Mg	µmol/IE/g	niedrig	6	6	25	nein	
AKEE (B) / Mn	µmol/IE/g	niedrig	6	19	50	nein	
AKEE (B) / Na	µmol/IE/g	niedrig	6	40	60	nein	

Tabelle 18b: Bewertung der Ergebnisse der AKe-Bestimmungen (EU-Methode) an Böden (AKEE) (h = hoch; sh = sehr hoch, n = niedrig; sn = sehr niedrig)

Auswertung einzelne Labore

Parameter	Labore, die keine Daten geliefert haben	Mittelwert höher/niedriger als Durchschnitt	Standardabweichung innerhalb des Labore größer 10 % (ohne Trendberücksichtigung)	signifikanter Trend (A=Abnahme, Z=Zunahme) (rot=problematisch)	Trend Ringversuche (h=höher, n=niedriger)	Trend Standards = Trend Ringversuche	Bemerkungen
AKEE (B) / Al	L0, L1, L4, L11, L14, L18, L21	L8 (h), L15 (h)		L20 (A)			
AKEE (B) / Ca	L0, L1, L4, L11, L14, L18, L21	L8 (n)	L8	L15 (A), L20 (A), L13 (Z)			
AKEE (B) / Fe	L0, L1, L3, L4, L8, L11, L14, L18, L20, L21		L13(>20), L15(>20)		<u>L9 (n)</u>		
AKEE (B) / H+(x 10³)	L0, L1, L3, L4, L8, L11, L14, L18, L20, L21	L6 (sh), L8 (sh), L13 (sh), L15 (sh), L20 (sh)	L8, L13, L20, L15(>20)	L20 (Z)	<u>L9 (n)!</u> , <u>L14 (n)!</u> , <u>L18 (n)!</u>		
AKEE (B) / K	L0, L1, L4, L11, L14, L18, L21			L20 (A)			
AKEE (B) / Mg	L0, L1, L4, L11, L14, L18, L21	L20 (sh)	L20	L20 (A), L13 (Z)			
AKEE (B) / Mn	L0, L1, L4, L11, L14, L18, L21	L8 (n), L15 (h)	L15, L20, L6(>15), L13(>15), L8(>20)	L6 (Z), L8 (Z), L13 (Z), L20 (Z)			
AKEE (B) / Na	L0, L1, L4, L11, L14, L18, L21	L20 (sn), L3 (sh)	L6, L15, L20, L3(>15), L8(>20), L13(>20)	L8 (A)			

7.3 Zusammenfassende Gesamtbewertung

Im Folgenden soll versucht werden, aus den Ergebnissen dieser Standardmessungs- und Ringversuchsauswertungen eine Bewertung für die BZE-Datenauswertung vorzunehmen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass leider nicht alle Labore, die auch BZE II-Daten geliefert haben, für alle Parameter Standard-Daten geliefert haben, obwohl dies als Selbstverpflichtung so abgesprochen war (Gründe siehe Abschnitt 4). Aus diesem Grunde sind für einige Labore/Länder die Bewertungen nicht gültig und bundesweite Auswertungen ev. unsicher.

Generell kann festgehalten werden, dass das Qualitätsprogramm der BZE II im Bereich chemische Analytik sich gelohnt hat. Zum einen ist eine Abschätzung der zu berücksichtigenden Streuungen der Labordaten möglich und zum anderen hat die verpflichtende laufende Qualifizierung der Labore zur Fehlerfindung bei den eingesetzten Analyse-Methoden und daraus folgend zur laufenden Korrektur der Laborarbeit beigetragen.

Wie in den einzelnen Abschnitten für die Untersuchungsmethoden dargestellt wurde, sind mit wenigen Ausnahmen die BZE II-Datensätze der Labore/Länder unter Berücksichtigung vertretbarer Streuungen gemeinsam auswertbar. Nur in 12 Einzelfällen (Kombination Labor – Parameter) muß damit gerechnet werden, dass für den jeweiligen Parameter die Daten eines Labore/Landes gerichtet von den Daten der übrigen Labore/Länder abweichen. In der folgenden Tabelle 19 sind diese Parameter und Labore aufgelistet. Dabei ist angegeben, um wieviel % im Mittel die Ergebnisse dieser Labore von dem Mittelwert der übrigen Labore abweichen können.

Tabelle 19: Parameter, bei denen die genannten Labore sowohl bei den Standardmessungen als auch bei den Ringversuchen gleichgerichtete Abweichungen zum Mittelwert der übrigen Labore haben

Parameter	Anzahl Labore, die zu diesem Parameter Standard-Daten geliefert haben	Trend Standards = Trend Ringversuche	Mittlere Abweichung vom Mittel (%)
EA (B) / N	10	L14 (n)	- 10
AKED (H) / K	8	L14 (n)	- 10
AKED (H) / Na	8	L18 (h)	+ 20
KW (B) / K	11	L13 (h)	+ 30
KW (H) / Al	7	L15 (h)	+ 20
KW (H) / Ca	7	L15 (sh)	+ 15
KW (H) / Fe	7	L15 (h)	+ 20
KW (H) / Mn	7	L15 (h)	+ 15
KW (H) / Zn	7	L15 (sh)	+ 20
pH (H ₂ O) (H) / H ⁺	7	L6 (h)	+ 50 (*)
pH (KCl) (H) / H ⁺	7	L6 (h)	+ 20 (**)
KORN (B) / FS	5	L0 (n)	- 25

(*) = entspricht = -0,18 pH-Einheiten / (**) = entspricht = 0,08 pH-Einheiten

Bei der Auswertung dieser Parameter sollte deshalb jeweils entschieden werden, ob die Daten der genannten Länder/Labore entweder unberücksichtigt bleiben

oder mit einem Faktor korrigiert werden oder zumindest bei der Ergebnisdarstellung auf die Problematik der möglichen gerichteten Abweichung der Daten dieser Länder/Labore hingewiesen wird.

Für einige Parameter, deren Daten bei den Standardmessungen und bei den Ringversuchen sehr stark streuen, sollte auf eine vergleichende Auswertung der BZE-Daten verzichtet werden. Zum Glück betrifft dies fast ausschließlich Parameter, die für die BZE unbedeutend sind: Na in der AKED (B), AKED (H) und AKT (B) sowie Na im KW (B) und KW (H). Wirklich problematisch sind die K-Werte im Königswasseraufschluss (KW (B) und KW (H)); hier zeigt sich, dass einzelne Labore große gerichtete Abweichungen haben, die zumindest für ein Labor so groß sind, dass die Daten nicht mit denen der anderen Labore verglichen werden können. Die Ursache ist vermutlich die unterschiedliche Mahlung der Proben. Das zeigt aber auch, dass die Bewertung des Parameters K im Königswasseraufschluss in jedem Fall schwierig ist, da die K-Verfügbarkeitsbewertung nicht von der Probenvorbereitungsmethode abhängen darf. Aus diesem Grund sieht z. B. das ICP Forests Manual den Königswasseraufschluss nur an gesiebten Proben vor.

Bei allen übrigen Parametern und Untersuchungsmethoden kann unseres Erachtens grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass die BZE II-Daten aller Labore/Länder gemeinsam ausgewertet werden können. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass für manche Parameter die laborinternen und die Streuungen zwischen den Laboren recht groß sind und daher z. B. bei der Bewertung von zeitlichen Veränderungen oder räumlichen Verteilungen geringe Änderungen oder Unterschiede auf ihre Signifikanz zu prüfen sind.

Grundsätzlich muss davon ausgegangen werden, dass die Variation sowohl innerhalb als auch zwischen den Laboren mindestens +/- 10 % beträgt; nur bei wenigen Parametern ist die Variation etwas geringer (z. B. EA (B) C, KW (B) Ca, GA (B) Ca), bei vielen jedoch größer. Tabelle 20 stellt eine grobe Übersicht dar, welche mittleren Variationen sich bei den Standardmessungen und bei den Ringversuchen zusammengefasst für die jeweiligen Untersuchungsmethoden zeigen und welche einzelnen Parameter innerhalb einer Untersuchungsmethode deutlich stärker variieren.

Tabelle 20: Zusammenfassung der tabellarischen Auswertungen für die einzelnen Untersuchungsmethoden (Parameter-Gruppen)

Untersuchungsmethode/ Parametergruppe	Mittlere Variation der Mittelwerte der Standardmessungen	Mittlere Variation der mittleren Abweichung vom Mittelwert bei den Ringversuchen	Parameter mit größeren Variationen	Bemerkungen
Elementaranalytik (C,N)	+/- 10 %	+/- 5 %	N bei geringen Gehalten	
Ake Boden	+/- 10 %	+/- 10 – 15 %	Na	Na nicht vergleichbar
AK Humus	+ /- 20 %	+/- 10 – 15 %	H+, Na	Na nicht vergleichbar
AKT Boden	+ /- 20 %	+/- 10 – 15 %	Mg, Na	Na nicht vergleichbar

Untersuchungsmethode/ Parametergruppe	Mittlere Variation der Mittelwerte der Standardmessungen	Mittlere Variation der mittleren Abweichung vom Mittelwert bei den Ringversuchen	Parameter mit größeren Variationen	Bemerkungen
pH Boden und Humus	+/- 20 %	+/- 40 – 50 %		Achtung: nicht pH, sondern Parameter H+
Königswasser- aufschluss Boden Haupt- elemente	+/- 10 %	+/- 10 %	K, Na	K, Na nicht vergleichbar
Königswasser- aufschluss Boden Schwer- metalle	+/- 10 %	+/- 10 %		
Königswasser- aufschluss Humus Haupt- elemente	+/- 10-15 %	+/- 15 %	Na, Al, K	Na nicht vergleichbar
Königswasser- aufschluss Humus Schwer- metalle	+/- 20 %	+/- 15 %	Cr	
NO ₃ im wässr. 1:2- Extrakt	+/- 15 %	+/- 20 %		
Korn- größen- bestim- mung	+/- 20 %	+/- 20 %	GU, MS, GS	
Gesamt- aufschluss Boden Haupt- elemente	+/- 10 - 20 %	+/- 5 - 15 %		
Oxalat- Extrakt	+/- 10 %	+/- 15 %		
AK EU- Methode	+/- 15 - 20 %	+/- 15 %	H+, Na	

Auf eine Bewertung der zeitlichen Trends der einzelnen Labore wurde verzichtet, da dafür erheblich mehr Informationen (Methodenwechsel, Standardänderungen etc.) nötig wären, die leider nicht zur Verfügung stehen. Aus den vorliegenden Daten und Grafiken kann jedoch jedes Labor/Land, bei dem auffällige zeitliche Trends gefunden wurden, für sich durch interne Nachforschungen eine Ursachenermittlung durchführen.

8. Literatur

Blum U., Heinbach R., 2005 a: Endbericht zum BZE Ringversuch Mineralboden 2005, Teil 1; Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft

Blum U., Heinbach R., 2005 b: Endbericht zum BZE Ringversuch Mineralboden 2005, Teil 2; Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft

Blum U., Heinbach R., 2006: Endbericht zum BZE Ringversuch Humus 2006; Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft

Blum U., Heinbach R., 2007 a: Endbericht zum BZE Ringversuch Mineralboden 2007, Teil 1; Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft

Blum U., Heinbach R., 2007 b: Endbericht zum BZE Ringversuch Mineralboden 2007, Teil 2; Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft

Blum U., Heinbach R., 2008: Endbericht zum BZE Ringversuch Humus 2008; Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft

Blum U., Heinbach R., 2009: Endbericht zum BZE Ringversuch Mineralboden 2009; Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft

Blum U., Heinbach R., 2010: Gesamtauswertung der Datengrundlage sämtlicher BZE-Ringversuche 2005 bis 2009; Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft

Evers J., König N., Wolff B., Meiwes K. J., 2001: Vorbereitung der Zweiten Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II) – Untersuchungen zur Laboranalytik, Stickstoffbestimmung und zeitlichen Variabilität bodenchemischer Parameter; BMELV, 2001

Gregory R. Warnes (2012): Includes R source code and/or documentation contributed by Ben Bolker, Lodewijk Bonebakker, Robert Gentleman, Wolfgang Huber Andy Liaw, Thomas Lumley, Martin Maechler, Arni Magnusson, Steffen Moeller, Marc Schwartz and Bill Venables (2012). gplots: Various R programming tools for plotting data. R package version 2.11.0. (<http://CRAN.R-project.org/package=gplots>)

Gutachterausschuss Forstliche Analytik, Hrsg., 2005: Handbuch Forstliche Analytik, Grundwerk; BMELV, 2005

<http://www.bmelv.de/SharedDocs/Standardartikel/Landwirtschaft/Wald-Jagd/WaldBodenZustand/Handbuch-Forstliche-Analytik.html>

R Core Team (2012): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing; Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>

9. Anhang

Tabelle 21: Festlegungen der zulässigen rel. Standardabweichungen und der Toleranzbereiche für die Ringversuche des GAFA

BZE-Parameter	Einheit	Werte- bereich	Werte- bereich	zulässige rel. STD +/- (%)	zulässige Toleranz +/- (%)
		EU- Manual	GAFA	GAFA	GAFA
AKED_AL	µmol IE/g	≤ 5	> 5	15	30
AKED_AL	µmol IE/g	> 5			
AKED_CA	µmol IE/g	≤ 15	> 5	10	20
AKED_CA	µmol IE/g	> 15			
AKED_FE	µmol IE/g	≤ 0,2	> 1	15	30
AKED_FE	µmol IE/g	> 0,2			
AKED_H	µmol IE/g	0,2 - 12	> 2	30	60
AKED_K	µmol IE/g	≤ 1	> 1	10	20
AKED_K	µmol IE/g	> 1			
AKED_MG	µmol IE/g	≤ 2,5	> 1	10	20
AKED_MG	µmol IE/g	> 2,5			
AKED_MN	µmol IE/g	≤ 0,3	> 1	10	20
AKED_MN	µmol IE/g	> 0,3			
AKED_NA	µmol IE/g	0,1 - 1,4	> 1	25	50
AKED_PHN	pH		≤ 5		+/- 0,10 pH absolut
AKED_PHN	pH		> 5		+/- 0,30 pH absolut
AKED_PHV	pH		≤ 5		+/- 0,10 pH absolut
AKED_PHV	pH		> 5		+/- 0,40 pH absolut
AKEE_AL	µmol IE/g	≤ 5	> 5	15	30
AKEE_AL	µmol IE/g	> 5			
AKEE_CA	µmol IE/g	≤ 15	> 5	10	20

AKEE_CA	µmol IE/g	> 15			
AKEE_FE	µmol IE/g	≤ 0,2	> 0,1	25	50
AKEE_FE	µmol IE/g	> 0,2			
AKEE_H	µmol IE/g	0,2 - 12	> 1	50	100
AKEE_K	µmol IE/g	≤ 1	> 0,5	15	30
AKEE_K	µmol IE/g	> 1			
AKEE_MG	µmol IE/g	≤ 2,5	> 1	10	20
AKEE_MG	µmol IE/g	> 2,5			
AKEE_MN	µmol IE/g	≤ 0,3	> 1	12,5	25
AKEE_MN	µmol IE/g	> 0,3			
AKEE_NA	µmol IE/g	0,1 - 1,4	> 1	25	50
AKEE_PHN	pH		≤ 5		+/- 0,30 pH absolut
AKEE_PHN	pH		> 5		+/- 0,60 pH absolut
AKEE_PHV	pH		> 5		+/- 0,40 pH absolut
EA_C_GES	mg/g	≤ 25	> 1 bis ≤ 25	10	20
EA_C_GES	mg/g	> 25	> 25	5	10
EA_N_GES	mg/g	≤ 1,5	> 0,1 bis ≤ 2	15	30
EA_N_GES	mg/g	> 1,5	> 2	5	10
EA_S_GES	mg/g	≤ 1,5	nicht festlegbar (Datengrundlage zu klein) -- > 2*STD		
EA_S_GES	mg/g	> 1,5			
C_CO3	mg/g	≤ 6	> 10	10	20
C_CO3	mg/g	> 6			
KW_AL	mg/g	≤ 2,5	> 1	10	20
KW_AL	mg/g	> 2,5			
KW_AS	µg/g		> 7	10	20
KW_CA	mg/g	≤ 0,5	> 1	10	20
KW_CA	mg/g	> 0,5			
KW_CD	ng/g	≤ 250	> 200	10	20
KW_CD	ng/g	> 250			
KW_CO	µg/g		> 2	10	20
KW_CR	µg/g	≤ 10	> 10	10	20

KW_CR	µg/g	> 10			
KW_CU	µg/g	≤ 5	> 5	10	20
KW_CU	µg/g	> 5			
KW_FE	mg/g	≤ 2,5	> 3	7,5	15
KW_FE	mg/g	> 2,5			
KW_HG	ng/g	0 - 160	> 25	20	40
KW_K	mg/g	≤ 0,5	> 0,5	20	40
KW_K	mg/g	≤ 0,5			
KW_MG	mg/g	≤ 0,5	> 0,5	7,5	15
KW_MG	mg/g	> 0,5			
KW_MN	mg/g	≤ 0,15	> 0,1	7,5	15
KW_MN	mg/g	> 0,15			
KW_NA	µg/g	≤ 75	Labore werden generell nicht bewertet		
KW_NA	µg/g	> 75			
KW_NI	µg/g	≤ 10	> 10	7,5	15
KW_NI	µg/g	> 10			
KW_P	mg/g	≤ 0,15	> 0,2	7,5	15
KW_P	mg/g	> 0,15			
KW_PB	µg/g	3 - 70	> 10	10	20
KW_S	mg/g	0,035 - 1,3	> 0,5	10	20
KW_ZN	µg/g	≤ 20	> 20	10	20
KW_ZN	µg/g	> 20			
PH_CACL2	pH	2 - 8	≤ 5		+/- 0,10 pH absolut
PH_CACL2	pH	2 - 8	> 5		+/- 0,20 pH absolut
PH_H2O	pH	2 - 8	≤ 5		+/- 0,15 pH absolut
PH_H2O	pH	2 - 8	> 5		+/- 0,25 pH absolut
PH_KCL	pH	2 - 8	≤ 5		+/- 0,10 pH absolut
PH_KCL	pH	2 - 8	> 5		+/- 0,25 pH absolut
AKT_BA_R	µmol IE/g		> 20	10	20
AKT_CA	µmol IE/g	≤ 15	> 10	15	30
AKT_CA	µmol IE/g	> 15			
AKT_K	µmol IE/g	≤ 1	> 0,5	15	30
AKT_K	µmol IE/g	> 1			
AKT_MG	µmol IE/g	≤ 2,5	> 1	10	20

AKT_MG	µmol IE/g	> 2,5			
AKT_NA	µmol IE/g	0,1 - 1,4	> 1	25	50
GA_AL	mg/g	≤ 20	> 10	5	10
GA_AL	mg/g	> 20			
GA_AS	µg/g		nicht festlegbar (Datengrundlage zu klein) -- > 2*STD		
GA_BA	µg/g		nicht festlegbar (Datengrundlage zu klein) -- > 2*STD		
GA_CA	mg/g	≤ 1,5	> 1	7,5	15
GA_CA	mg/g	> 1,5			
GA_CD	ng/g		nicht festlegbar (Datengrundlage zu klein) -- > 2*STD		
GA_CO	µg/g		> 3	10	20
GA_CR	µg/g		> 20	10	20
GA_CU	µg/g		> 5	20	40
GA_FE	mg/g	≤ 7	> 1	5	10
GA_FE	mg/g	> 7			
GA_K	mg/g	≤ 7,5	> 5	5	10
GA_K	mg/g	> 7,5			
GA_MG	mg/g	≤ 1	> 1	5	10
GA_MG	mg/g	> 1			
GA_MN	mg/g	≤ 0,2	> 0,05	5	10
GA_MN	mg/g	> 0,2			
GA_MO	µg/g		nicht festlegbar (Datengrundlage zu klein) -- > 2*STD		
GA_NA	mg/g	≤ 1,5	> 2	5	10
GA_NA	mg/g	> 1,5			
GA_NI	µg/g		> 5	10	20
GA_P	mg/g		> 0,1	7,5	15
GA_PB	µg/g		> 5	15	30
GA_S	µg/g		> 50	15	30
GA_TI	mg/g		> 0,5	5	10
GA_ZN	µg/g		> 20	10	20
KORN_FS	%	≤ 15	> 1	15	30
KORN_FS	%	> 15			
KORN_FU	%	≤ 10	> 5	15	30
KORN_FU	%	> 10			
KORN_GS	%	≤ 15	> 5	15	30
KORN_GS	%	> 15			
KORN_GU	%	≤ 10	> 10	15	30
KORN_GU	%	> 10			
KORN_MS	%	≤ 15	> 5	10	20
KORN_MS	%	> 15			

KORN_MU	%	≤ 10	> 5	15	30
KORN_MU	%	> 10			
KORN_TON	%	≤ 10	> 10	15	30
KORN_TON	%	> 10			
OX_AL	mg/g	≤ 0,75	> 0,5	7,5	15
OX_AL	mg/g	> 0,75			
OX_FE	mg/g	≤ 1	> 1	7,5	15
OX_FE	mg/g	> 1			
WEX_AL	mg/l		> 1	20	40
WEX_CA	mg/l	≤ 0,25	> 1	20	40
WEX_CA	mg/l	> 0,25			
WEX_CL	mg/l	≤ 1,5	> 1	15	30
WEX_CL	mg/l	> 1,5			
WEX_DOC	mg/l	≤ 1	> 5	15	30
WEX_DOC	mg/l	> 1			
WEX_FE	mg/l		> 0,5	20	40
WEX_K	mg/l	≤ 0,5	> 1	15	30
WEX_K	mg/l	> 0,5			
WEX_LF	μS/cm	≤ 10	> 25	15	30
WEX_LF	μS/cm	> 10			
WEX_MG	mg/l	≤ 0,25	> 1	15	30
WEX_MG	mg/l	> 0,25			
WEX_MN	mg/l		> 1	15	30
WEX_NA	mg/l	≤ 0,5	> 1	20	40
WEX_NA	mg/l	> 0,5			
WEX_NGES	mg/l	≤ 0,5	> 2	20	40
WEX_NGES	mg/l	> 0,5			
WEX_NNH4	mg/l	≤ 0,25	> 0,5	20	40
WEX_NNH4	mg/l	> 0,25			
WEX_NNO3	mg/l	≤ 0,5	> 0,5	20	40
WEX_NNO3	mg/l	> 0,5			
WEX_PH	pH	≤ 5	≤ 5		+/- 0,20 pH absolut
WEX_PH	pH	> 5	> 5		+/- 0,30 pH absolut
WEX_SSO4	mg/l	≤ 1	> 1	15	30
WEX_SSO4	mg/l	> 1			
WG_H2O	%	≤ 1	< 1	15	30
WG_H2O	%	> 1			

Danksagung

Wir danken den Mitgliedern des Gutachterausschusses Forstliche Analytik für die langjährige Arbeit zur Qualitätssicherung bei der BZE II und für die Bereitstellung der Daten der Standardmessungen.

Herrn Jan Evers danken wir für die kritische Durchsicht des Textes und wertvolle Anregungen bei der Auswertung.

