

Neues vom Grundwassermessnetz Baden-Württemberg

Dieter Kaltenbach
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz
Baden-Württemberg
Referat 42 - Grundwasser, Baggerseen
Benzstr. 5
76185 Karlsruhe
Tel.: 0721/5600-1455
Fax: 0721/5600-1514
e-mail: dieter.kaltenbach@lubw.bwl.de



Vortragsthemen

LUBW (*01.01.2006)

QS-Maßnahmen zur Herbstbeprobung 2005

Für 2006 geplante Messkampagnen

Die neue LUBW

**Die LUBW entstand am 01.01.2006 durch „Fusion“
der LfU und der UMEG zu einer „selbstständigen
Anstalt des öffentlichen Rechts“.**

Im Bereich Grundwasser bleiben vorläufig bestehen:

- die Aufgaben samt den Sachbearbeitern
- die Anschrift
- die Tel.-Durchwahlen (die 983 nach der Vorwahl wurde zu 5600)
- die mail-adressen (aus lfu.lfuka nach dem @ wurde lubw)

Wesentliche Änderungen:

- neue Abteilung 6 mit dem Luft-Messnetz und Sondermessnetzen
- neue Abteilung 7 aus den alten Labors der LfU und der UMEG

Folie 3,

QS-Maßnahmen H05

Parallel-Analysen (PA)

Rückstellproben (RSP)

Vergleichende Untersuchung (VU)

Plausibilisierung über Zeitreihen (Plausi)

Probennahme (PN)

Folie 4,

■ ■ ■ QS-Parameter

PSM-1A

13 Parameter

- Atrazin
- Simazin
- Terbutylazin
- Metolachlor
- Metazachlor
- Desethylatrazin
- Desisopropylatrazin
- Desethylterbutylazin
- Propazin
- Bromacil
- Hexazinon
- Metalaxyl
- 2,6-DBA

PSM-2A

6 Parameter

- Bentazon
- 2,4-D
- Dicamba
- Dichlorprop
- Mecoprop
- MCPA

Geogen

16 bzw. 9 Parameter

- DOC
- Nitrat
- Natrium
- Kalium
- Calcium
- Magnesium
- Chlorid
- Sulfat
- Bor
- Barium
- Fluorid
- ortho-Phosphat
- Gesamt-Phosphor
- KS-4,3
- Silikat
- Trübung

PA: alle 16

VU: 9 hellgrüne

Folie 5,

■ ■ ■ Parallel-Analysen

- Im September 2005 wurde an 36 Messstellen die Gesamt-Analyse an 4 bis 6 Labors beauftragt.
- PSM-1A/2A: Auswertung von 3000 Werten zu allen 19 Parametern.
- Geogen: Auswertung von 3000 Werten zu 16 Parametern.
- Je Parameter konnten so 4 – 6 Messwerte aus der gleichen PN ausgewertet werden.
- **Auswertung bedeutet hier:**
Messwerte vergleichen ohne statistische Hilfen

Folie 6,

Parallel-Analysen: Beispiele zu PSM

Desethylatrazin
< 0,02
0,10
0,08
0,09
0,08

Atrazin
0,22
0,18
0,23
0,03

Mecoprop
< 0,05
0,15
< 0,05
< 0,05
< 0,05
< 0,05

Folie 7,

Parallel-Analysen: Beispiel Bentazon

Zeitpunkt	Bentazon	Labor
Mai 04	1,30	A
Mai 04	1,23	B
Jul 04	0,85	A
Jul 04	1,30	B
Herbst 04	1,70	A
Herbst 04	1,30	B
Herbst 04	2,05	C
Herbst 04	1,70	D
Herbst 04	1,20	E
Herbst 05 Vergleich	1,52	F
Herbst 05 Vergleich	< 0,05	G
Herbst 05 Routine	< 0,05	B
Herbst 05 Vergleich	< 0,05	A
Feb 06	< 0,05	H
Feb 06	< 0,05	I
Feb 06	< 0,05	J

Folie 8,

Parallel-Analysen: Beispiele Geogen

Messstelle E	Messstelle F	Messstelle G
DOC	Fluorid	Natrium
0,79	< 0,05	5,7
0,50	0,15	5,8
0,85	0,12	24,0
< 0,2	0,11	6,2
0,51	0,21	9,3
1,70		5,5

Folie 9,

Parallel-Analysen

Ergebnisse PSM

- Von den rund 3000 PSM-Befunden wurden 44 (1,5%) als „äußerst auffällig“ bewertet.
- 33 Werte (75%) sind falsch negativ oder in einem Fall deutlich zu niedrig.
- 11 Werte (25%) sind falsch positiv.

Ergebnisse Geogene Parameter

- Von den rund 3000 Geogen-Befunden wurden 100 (3,3%) als „äußerst auffällig“ bewertet.
- Zu hoch / zu niedrig ca. je 50 %.

Folie 10,

Rückstellanalysen PSM

Bei allen rund 2220 Probennahmen wurden im September 2 x 1 I BG als PSM-RSP abgefüllt.

Für folgende Messstellen wurde damit eine Gegenanalyse an 2 verschiedene Labors beauftragt:

- Fall A** Messstellen mit Meldungen von aktuellen Befunden \geq GW ohne verlässliche Vorbefunde \geq GW
- Fall B** Messstellen mit Befunde seit 2000 \geq GW und keine Meldung von H05-Befunden \geq GW
- Fall C** Messstellen mit Befunde seit 2000 $<$ GW und keine Meldung von H05-Befunden \geq GW

Alle Labors wurden an jedem der Fälle in gleicher Häufigkeit beteiligt.

Auswertung: Messwerte vergleichen ohne statistische Hilfen

Rückstellproben: Beispiele PSM

Fall A	2,6-DBA	Metazachlor	Atrazin	
Vorwerte seit 2000		< 0,01		
		< 0,05	< 0,01	
		< 0,05	< 0,05	0,03
			< 0,02	< 0,02
			< 0,02	
H05-Routine	0,49	0,40	0,22	
H05-RSP	< 0,05	0,33	0,25	
H05-RSP	< 0,05	< 0,05	0,20	
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	< 0,05	nicht erforderlich	
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	< 0,05	nicht erforderlich	
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	< 0,05	nicht erforderlich	

Rückstellproben: Beispiele PSM

Fall B	Bromacil	Bromacil	Hexazinon
Vorwerte seit 2000	0,73		0,38
	0,78		
	0,89	0,1	
	0,89	0,11	0,32
	0,21	0,05	0,26
	0,65	0,05	0,08
H05-Routine	< 0,05	< 0,05	< 0,05
H05-RSP	0,53	< 0,05	0,26
H05-RSP	0,54	0,05	< 0,05
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	nicht erforderlich	0,34
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	nicht erforderlich	0,42
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	nicht erforderlich	0,32

Folie 13,

Rückstellproben: Beispiele PSM

Fall C	Bentazon	Mecoprop	2,6-DBA
Vorwerte seit 2000		< 0,05	
		< 0,05	
	< 0,04	< 0,05	
	< 0,05	< 0,05	
	< 0,05	< 0,05	
	< 0,05	< 0,05	
H05-Routine	< 0,05	< 0,05	< 0,05
H05-RSP	0,16	< 0,05	0,15
H05-RSP	< 0,05	< 0,05	0,07
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	nicht erforderlich	< 0,05
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	nicht erforderlich	0,05
Nachprobe Dezember 05	nicht erforderlich	nicht erforderlich	0,12

Folie 14,

Ergebnisse

- an 115 Messstellen wurden die beiden PSM-RSP zur Gegenmessung auf PSM-1A oder PSM-2A an 2 andere Labors beauftragt
- so wurden zu 1140 Routinewerten je 2 zusätzliche Werte aus der RSP analysiert
- zu jedem Parameter liegen 3 Werte vor (insgesamt 3420 Werte)
- davon wurden 47 (gut 1,4%) als „äußerst auffällig“ bewertet
44 falsch negativ, 3 falsch positiv

Folie 15,

■ ■ ■ Vergleichende Untersuchung

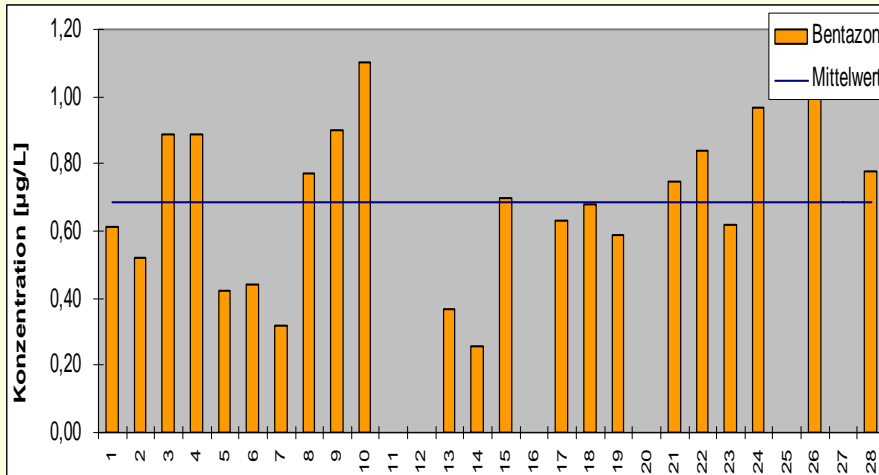
- Für alle Labors wurden an einer Messstelle Proben zu PSM-1A und Geogen und an einer 2. Messstelle zu PSM-2A und Geogen abgefüllt.
- Diese Proben wurden den 31 Labors nicht als VU-Proben, sondern mit einer x-beliebigen GW-Nummer als RSP bzw. Nachproben geliefert.
- So wurden jeweils aus der gleichen Messstelle analysiert :
 - Je 28 Analysen zu PSM-1A und PSM-2A mit 532 Messwerten
 - 2 x 31 Analysen zu Geogen mit 2 x 279, also 558 Messwerten
- Bei den PSM wurden alle 19 Parameter ausgewertet.
- Bei Geogen wurden die 9 Parameter DOC, Nitrat, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Chlorid, Sulfat und Bor ausgewertet.
- Auswertung: Trennung in falsche und richtige Werte:
 1. falsch-positive und falsch-negative Messwerte ermitteln
 2. GRUBBS-Test

Folie 16,

Vergleichende Untersuchung Bentazon

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg



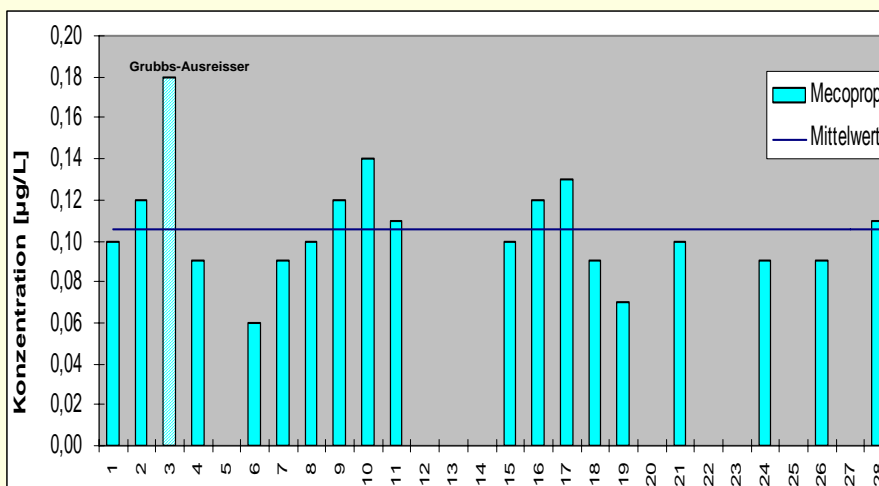
Lücken: 6 falsch-negative Befunde

Folie 17,

Vergleichende Untersuchung Mecoprop

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg



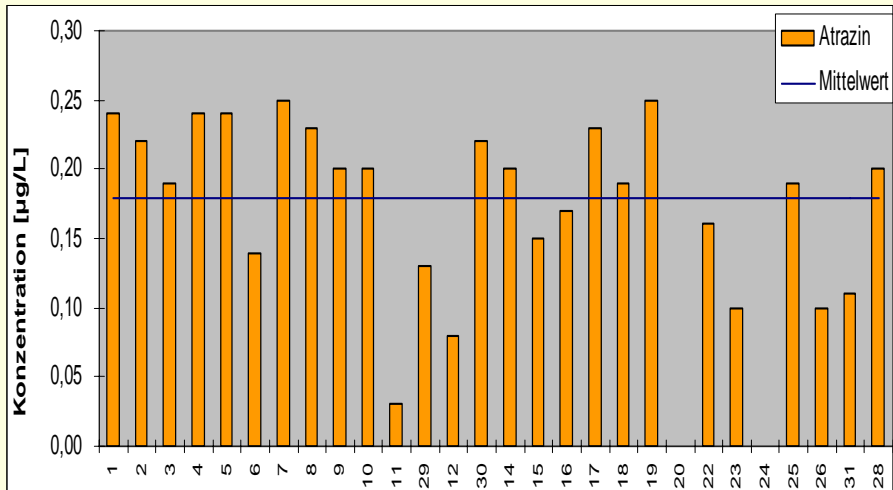
Lücken: 9 falsch-negative Befunde

Folie 18,

Vergleichende Untersuchung Atrazin

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg

LU:W



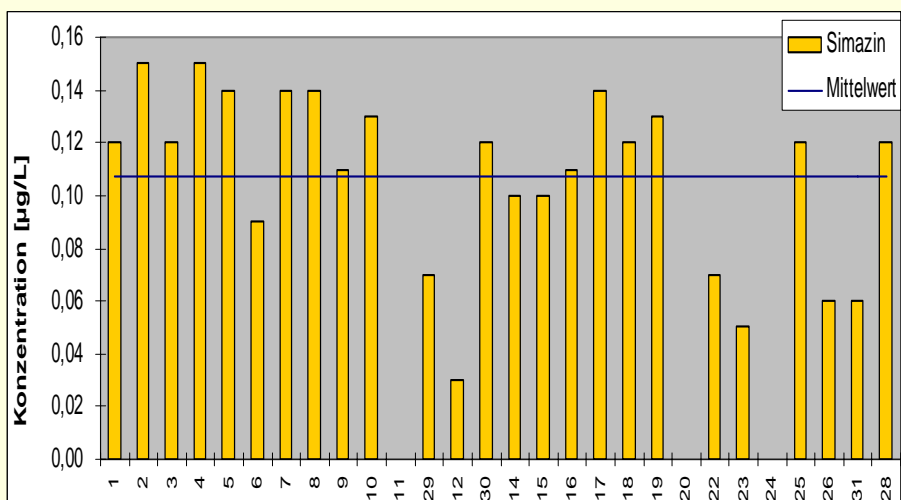
Lücken: 2 falsch-negative Befunde

Folie 19,

Vergleichende Untersuchung Simazin

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg

LU:W



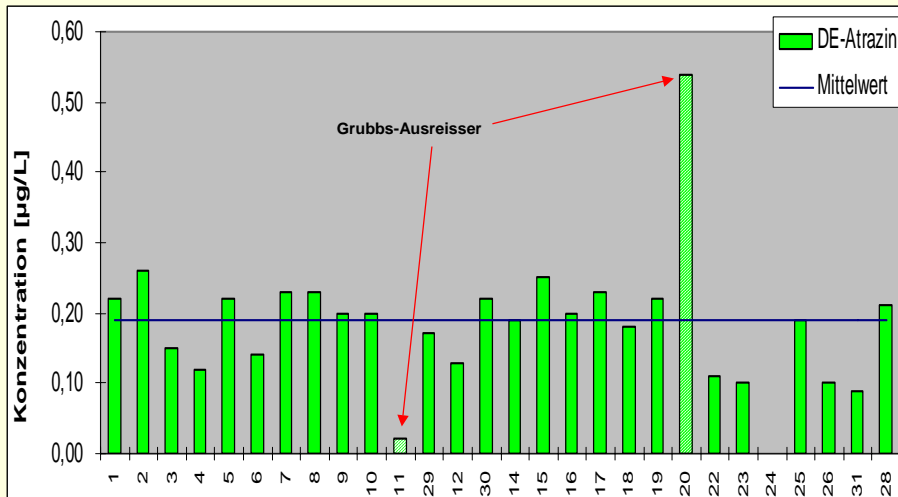
Lücken: 3 falsch-negative Befunde

Folie 20,

Vergleichende Untersuchung Desethylatrazin

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg

LU:W



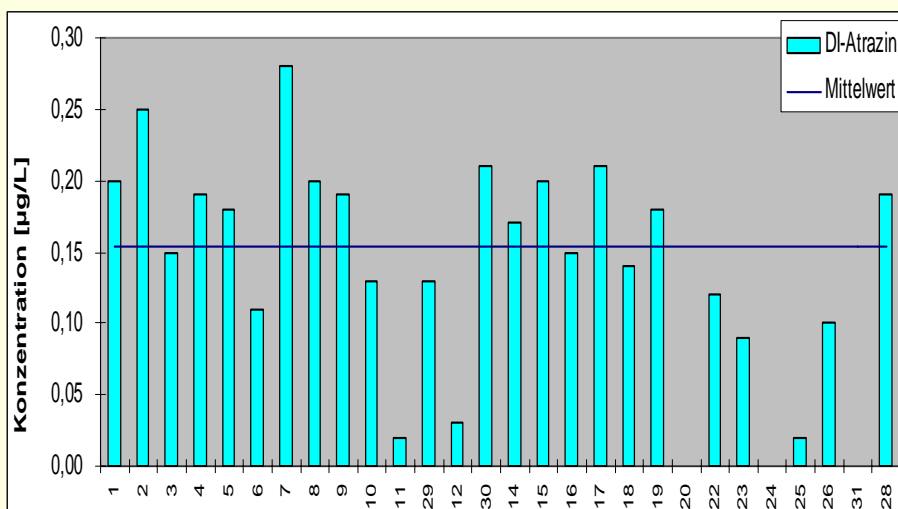
Lücke: 1 falsch-negativer Befund

Folie 21,

Vergleichende Untersuchung Desisopropylatrazin

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg

LU:W



Lücken: 3 falsch-negativer Befunde

Folie 22,

Vergleichende Untersuchung Propazin

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturerschließung Baden-Württemberg

LU:W

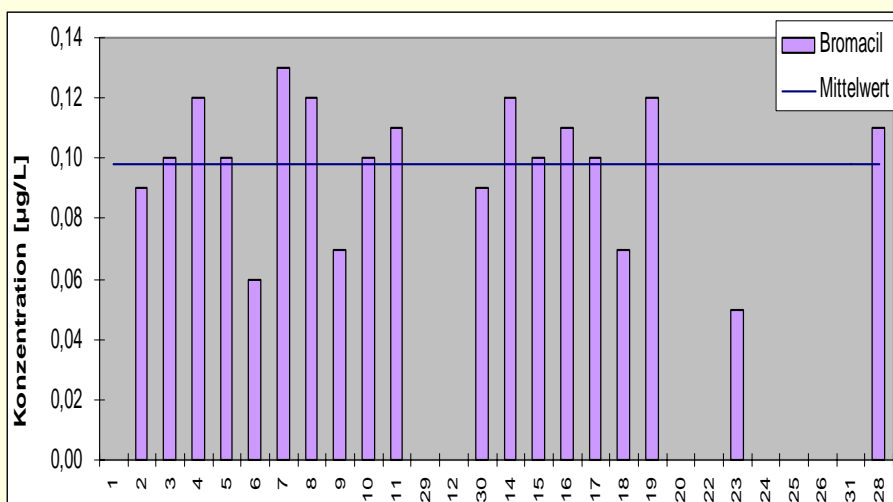
**Alle Befunde liegen korrekt um die
Bestimmungsgrenze bis auf einen
deutlich zu hohen Wert (0,12 µg/L)**

Folie 23,

Vergleichende Untersuchung Bromacil

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturerschließung Baden-Württemberg

LU:W



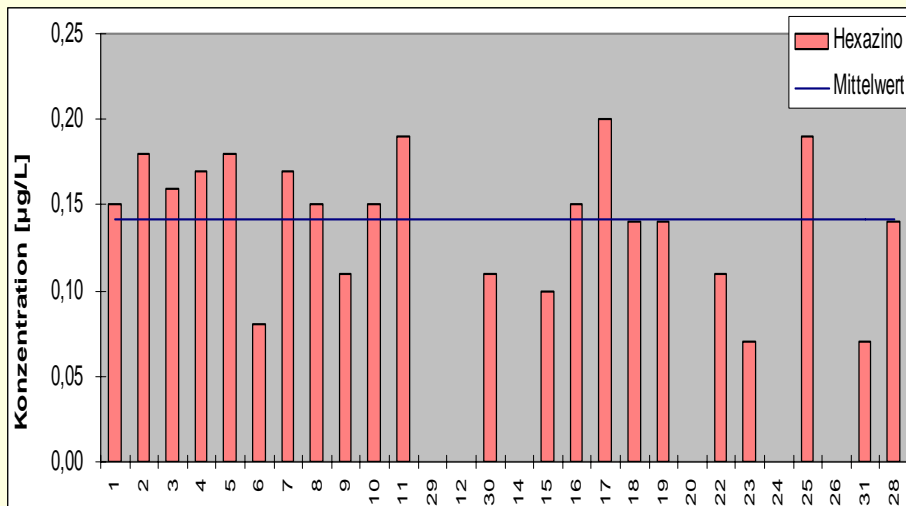
Lücken: 9 falsch-negative Befunde

Folie 24,

Vergleichende Untersuchung Hexazinon

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturerschließung Baden-Württemberg

LU:W



Lücken: 6 falsch-negative Befunde

Folie 25,

Vergleichende Untersuchung sonstige PSM

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturerschließung Baden-Württemberg

LU:W

Bei folgenden 10 der 19 PSM-Parameter
sind alle Befunde korrekt:

- Terbutylazin
- Metolachlor
- Metazachlor
- Desethylterbutylazin
- Metalaxyl
- 2,6-DBA
- 2,4-D
- Dicamba
- Dichlorprop
- MCPA

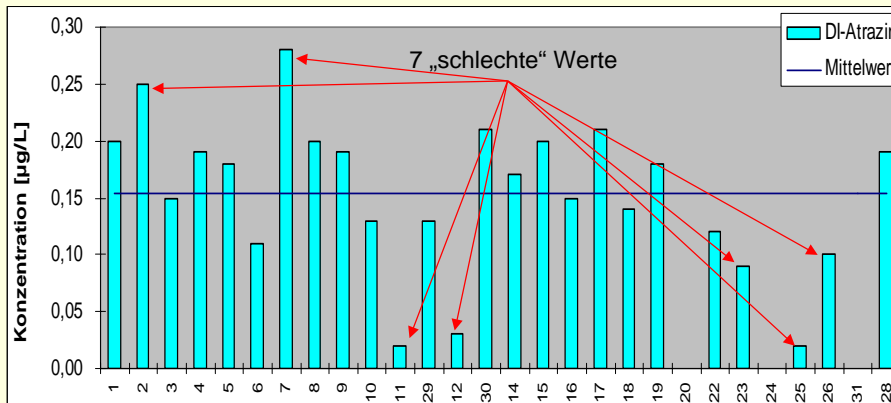
Folie 26,

Vergleichende Untersuchung Desisopropylatrazin

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg

LU:W

Zusätzliche Auswertung zu den richtigen Werten:
Trennung in gute und schlechte richtige Werte



Lücken: 3 falsch-negative Befunde

Folie 27,

Vergleichende Untersuchung Desisopropylatrazin

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg

LU:W

3 x richtig, aber ganz schlecht

2 x richtig, aber schlecht

18 x richtig und gut

2 x richtig, aber schlecht

3 x falsch-negativ

0,02
0,02
0,03
0,09
0,10
Minimum: 0,11 Mittelwert: 0,15 Maximum: 0,21
0,25
0,28
<0,02
<0,02
<0,02

Folie 28,

Vergleichende Untersuchung



Ergebniss PSM

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg

Parameter	gute Werte	schlechte Werte	falsche Werte	gute Werte	schlechte Werte	falsche Werte
Alle 19 Parameter	449	40	43	84%	8%	8%
11 Negative Parameter	307	0	1	100%	0%	0%
8 Positive Parameter	142	40	42	63%	18%	19%

Folie 29,

Vergleichende Untersuchung



Zusammenfassung PSM

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg

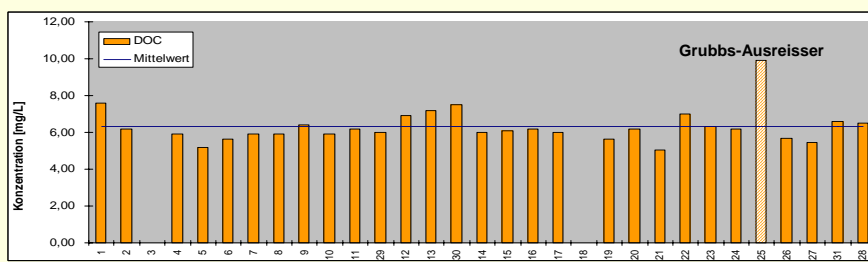
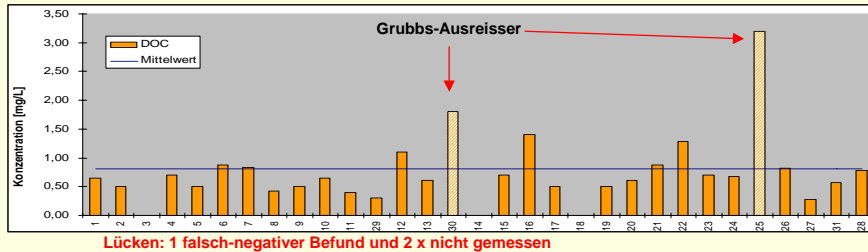
- 25 Labors haben beide PSM-Programme mit allen 19 Parametern gemessen.
- 13 Labors haben max. 1 der 19 Parameter nicht gut gemessen.
- 8 Labors haben 2 – 5 der 19 Parameter nicht gut gemessen.
- 4 Labors haben max. 2 der 19 Parameter gut gemessen.
- 1 Labor hat alle 6 positiven aus PSM-1A falsch-negativ gemessen.
- 1 Labor hat alle 6 positiven aus PSM-1A und die 2 positiven aus PSM-2A falsch-negativ gemessen.
- Bromacil, Bentazon und Mecoprop: nur rund 50% „gute“ Werte.
- übrige 5 positive PSM-Parameter: zwischen 60 und 80 % „gute“ Werte.

Anzahl „gute“ der 8 positiven Parameter	Anzahl Labors
8	4
7	9
6	2
5	2
4	3
3	1
2	1
1	2
0	1

Folie 30,

Vergleichende Untersuchung Geogen : DOC

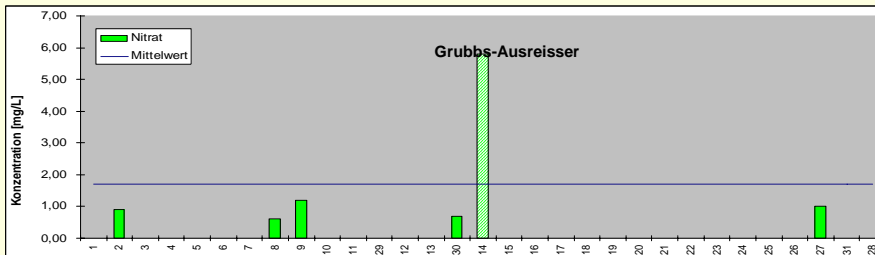
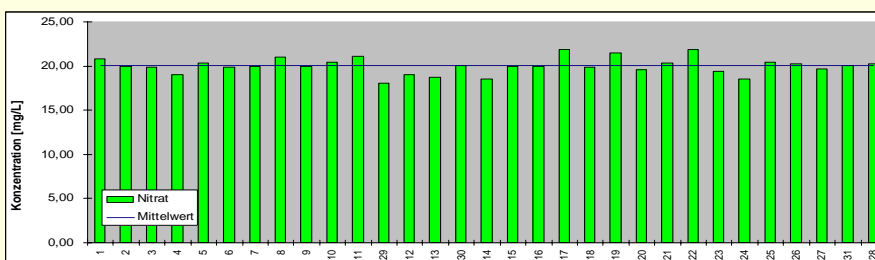
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg



Folie 31,

Vergleichende Untersuchung Geogen: Nitrat

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg

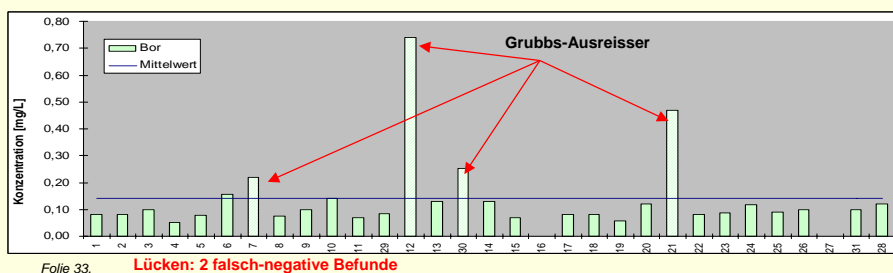
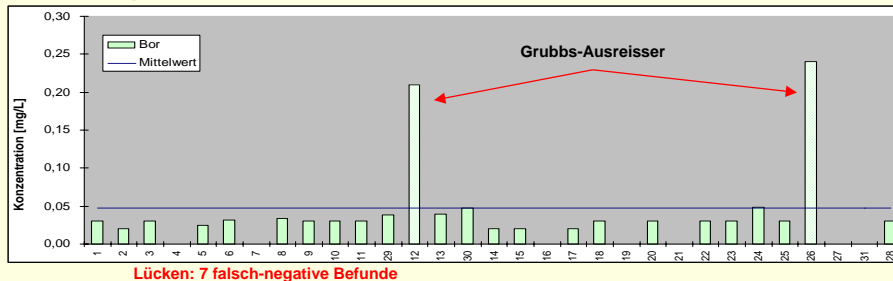


Folie 32,

Vergleichende Untersuchung Geogen: Bor

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg



Folie 33,

Vergleichende Untersuchung Zusammenfassung Geogen

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg

- 31 Labors haben 18 Messwerte gemessen (9 Parameter an 2 Messstellen)
- 23 Labors haben max. 2 falsche Messwerte.
- 7 Labors haben 3 oder 4 falsche Messwerte.
- 1 Labor hat 6 falsche Messwerte.
- Von den 40 äußerst auffälligen Werten wurden 19 bei einer Messstelle und 21 bei der anderen gemessen.
- Spitzenreiter Bor: 15 auffällige Werte
- DOC, Na, K, Ca und Mg: 4 – 5 auffällige Werte
- Nitrat, Sulfat und Chlorid: 1 – 2 auffällige Werte

Anzahl falsche der 2 x 9 Messwerte	Anzahl Labors
0	15
1	3
2	5
3	4
4	3
5	0
6	1

Folie 34,

AQS-Maßnahmen H05



Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg

Zusammenfassung PA + RSP + VU

- Über Parallelanalysen, Rückstellproben und Vergleichende Untersuchung gemittelt:
 - 3,6 % äußerst auffällige PSM-Befunde
 - 5,5 % äußerst auffällige Geogen-Befunde
- Trotz einiger Highlights ein gutes Ergebnis bei Parallel-Analysen und Rückstellproben: 1 – 3 % auffällige Befunde
- Bedenklich ist das Ergebnis zur VU:
 - PSM: 19 % falsch-negative Befunde
19 % „schlechte“ Befunde
„nur“ 62 % gute Werte
 - Geogen: 8 % äußerst auffällige Befunde
- Für Nitrat nur einen äußerst auffälligen Werte

Folie 35,

AQS-Maßnahmen der Saison H05:



Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturwissenschaften Baden-Württemberg

Abschluss-Tabelle: „äußerst auffällige Werte“

Labor	Anzahl PSM	Anzahl Geogen	Anzahl Alle	Anteil PSM	Anteil Geogen	Anteil Alle
17	0	0	0	0,0%	0,0%	0,0%
10	0	0	0	0,0%	0,0%	0,0%
18	0	2	2	0,0%	1,2%	0,4%
8	0	2	2	0,0%	1,2%	0,4%
4	0	2	2	0,0%	1,2%	0,5%
9	0	2	2	0,0%	1,2%	0,5%
2	1	2	3	0,4%	1,2%	0,8%
7	0	4	4	0,0%	2,4%	0,8%
15	4	0	4	1,6%	0,0%	0,9%
6	1	3	4	0,5%	1,8%	1,1%
5	2	3	5	0,7%	1,8%	1,1%
1	4	1	5	1,5%	0,6%	1,1%
28	1	6	7	0,2%	3,6%	1,2%
19	3	5	8	0,7%	3,0%	1,4%
21	2	2	4	1,9%	1,2%	1,4%
22	7	3	10	2,1%	1,8%	2,0%
13	2	4	6	1,8%	2,4%	2,1%
30	0	8	8	0,0%	4,8%	2,1%
14	4	5	9	1,6%	3,0%	2,2%
11	7	2	9	3,1%	1,2%	2,3%
24	8	1	9	3,9%	0,6%	2,4%
23	1	9	10	0,5%	5,4%	2,6%
25	6	5	11	2,5%	3,0%	2,7%
3	2	9	11	0,8%	5,4%	2,7%
31	5	8	13	2,5%	4,8%	3,5%
26	7	7	14	3,6%	4,2%	3,9%
29	13	2	15	6,7%	1,2%	4,1%
12	13	13	26	4,9%	7,7%	6,0%
20	20	4	24	9,4%	2,4%	6,3%
16	10	21	31	3,4%	12,5%	6,7%
27	11	11	22	9,6%	6,5%	7,8%

Plausibilisierung mittels Zeitreihen

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Reinischweiß Baden-Württemberg

Vorgehensweise

- Mittels 3 von einander unabhängigen statistischen Verfahren werden alle aktuellen Messwerte auf der Basis der Vorbefunde geprüft.
- Alle Werte, die mindestens von einem der drei Verfahren als „auffällig“ bewertet werden, werden an die Labors zur Überprüfung zurückgeschickt.
- Durch diese Überprüfung sollen Probenverwechslungen, Umrechnungsfehler, Erfassungsfehler, Dimensionsfehler, Analysefehler ggfs. durch Nachmessung aus der RSP ausgeschlossen werden

Folie 37,

Plausibilisierung mittels Zeitreihen

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Reinischweiß Baden-Württemberg

Ergebnisse für Nicht-PSM (Geogen und VO)

- Laborweise systematische Auffälligkeiten wurden festgestellt bei Ortho-Phosphat, Gesamt-Phosphor, Silikat, Fluorid, Bor, Temperatur, Aluminium und bei einigen Schwermetallen.
- Zum Teil wurde diese in Einzelfragen vorab von den Labors als Fehler bestätigt, was zur Neuberechnung oder zum Löschen von Werten geführt hat.
- Von rund 100.000 Werten wurden 3.180 Werte (3 %) an die Labors zur Überprüfung zurückgeschickt.
- Laborantworten:
 - 84,0 % Bestätigung des Wertes
 - 15,8 % Wert korrigieren auf
 - 0,2 % Wert verwerfen

Folie 38,

Plausibilisierung mittels Zeitreihen

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Reinischweiß Baden-Württemberg

Ergebnisse für PSM

- Laborweise systematische Auffälligkeiten wurden keine festgestellt.
- Laborweise Häufungen traten auf.
- Von rund 35.000 PBS-Befunden wurden 347 Werte (1 %) an die Labors zur Überprüfung zurückgeschickt.
- Rücklauf geht z. Z. gerade bei der LUBW ein.

Folie 39,

Probennahmekontrollen

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Reinischweiß Baden-Württemberg

- Häufigste Mängel:
 - Vor-Ort-Messgeräte nicht ok
 - PN ohne triftigen Grund nicht an der vorgeschriebenen Probennahmestelle
- Terminplanung und Meldung zufrieden stellend
- Zusammenarbeit mit den Probennehmern bei Recherchen zur Messstelle oder Probennahme i. d. R. sehr gut.

Folie 40,

Für 2006 geplante Messkampagnen

LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg

gefährdete Grundwasserkörper (gGWK)

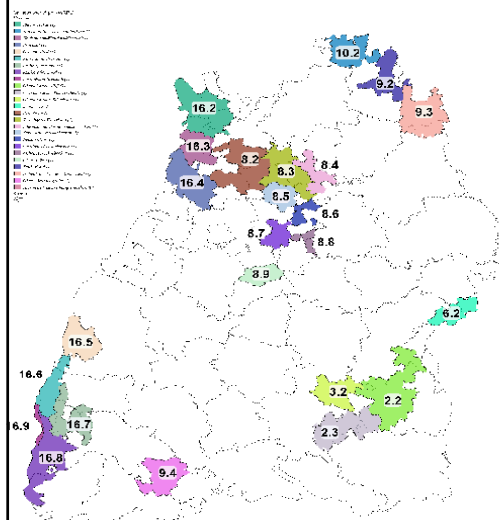
- 1000 - 1500 Beprobungen im Mai und August
- Messprogramm: VO und N (Nitrat, Nitrit, Ammonium)
- Ausschreibung ist erfolgt
- Bieterbewertung läuft

Routine-Messnetz

- Beprobungsjahr 05/06 läuft mit den 2-monatigen Runden
- Teilnahmewettbewerb zum Beprobungsjahr 06/07 lief im Januar 2006
- Ausschreibung läuft voraussichtlich im Mai 2006
- Messprogramm: VO, N (Nitrat, Nitrit, Ammonium), PSM je nach LVU-06

Folie 41,

Gefährdete Grundwasserkörper



LU:W

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg

WRRL: gefährdete Grundwasserkörper (gGWK)

Vielen Dank für Ihr Interesse!