

# Qualitätssicherung im Grundwassergütemessnetz Baden-Württemberg

DIETER KALTENBACH, REFERAT 42 – GRUNDWASSER, BAGGERSEEN



Baden-Württemberg

## QS – Maßnahmen im Herbst 2007 (H07)

- Im September:  
parallel beauftragte Vergleichs-Analysen zur  
**Parameterliste LW**
  1. Vergleichende Untersuchung zur  
**Parameterliste PSM-2007**
- Im November:  
2. Vergleichende Untersuchung zur  
**Parameterliste PSM-2007**

## QS-Parameter



Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

### 21 Parameter aus: Parameterliste PSM-2007

Atrazin  
Bentazon  
Bifenox  
Bromacil  
Desethylatrazin  
Desethylterbutylazin  
Desisopropylatrazin  
Dicamba  
Dichlorbenzamid, 2,6,-  
Dichlorphenoxyessigsäure, 2,4-  
Dichlorprop  
Hexazinon  
MCPA  
Mecoprop  
Metalaxyl  
Metazachlor  
Metolachlor  
Pendimethalin  
Propazin  
Simazin  
Terbutylazin

### 15 Parameter aus: Parameterliste LW

Ammonium  
Bor  
Calcium  
Chlorid  
Kalium  
Magnesium  
Natrium  
Nitrat  
Nitrit  
Phosphat, ortho-  
Phosphor, gesamt  
Saeurekapazitaet bis pH 4,3 bei ...Grad Celsius  
SAK bei 436nm  
Sulfat  
Summe Erdalkalien

## Beispiel zu LW-Parametern

Gelb: unklar  
Rot: falsch

B	Ca	Cl	K	Mg	Na	Nitrat	Nitrit	o-PO4	P ges	SK 4,3	SAK 436	Sulfat	GH
0,021	117	16,2	1,00	16,1	7,2	26	<0,01	<0,03	0,015	6,15	<0,1	28,9	3,58
<0,02	138	12,6	1,14	15,4	11,4	27	<0,01	0,037	0,011	6,01		26,5	4,07
<0,02	118	17,1	0,68	13,3	7,0	20	<0,01	<0,03	<0,01	6,02	0,02	29,7	3,51
<0,02	125	15,3	0,69	13,5	6,7	25	<0,01	<0,03	<0,01	6,04	0	30,1	3,69

## Beispiel zu LW-Parametern

schwierige Analyse

NH4	B	Ca	Cl	K	Mg	Na	Nitrat	Nitrit	o-PO4	P ges	SK 4,3	SAK 436	Sulfat	GH
0,73	1,45	900	1940	96	112	1494	<0,5	<0,01	<0,03	0,04	27,1	0	1430	27,1
0,89	1,59	845	1938	85	107	1359	2,7	<0,01	0,053	0,08	26,3	0,01	1483	25,5
<0,01	1,19	922	1892	107	113	1490	<0,5	<0,01	<0,01	0,03	27,1	<0,1	1446	27,7
0,43	3,72	930	1990	142	123	1140	0,6	<0,01	0,11	0,05	26,2	<0,05	1460	28,3
0,92	1,71	406	2272	109	106	52	<0,3	0,05	0,05	<0,02	22,81	1,8	1443	14,4

## Beispiel zu LW-Parametern

unbefriedigend

NH4	B	Ca	Cl	K	Mg	Na	Nitrat	Nitrit	o-PO4	P ges	SK 4,3	SAK 436	Sulfat	GH
<0,01	<0,015	8	5	1,1	2,1	4,1	6,1	<0,01	0,13	0,059	0,4	0	6,3	0,29
<0,01	<0,02	12	5	1,3	<0,5	2,4	5,7	<0,01	0,09	0,057	0,3	0	5,5	0,30
0,01	<0,02	7	5	0,6	2,2	0,9	5,8	<0,01	<0,03	<0,005	0,3	<0,1	5,6	0,27
<0,01	<0,02	6	4	1,3	2,0	2,5	5,4	<0,01	0,13	0,042	0,3	<0,1	5,5	0,20
0,04	<0,02	6	5	1,0	2,0	3,0	6,0	<0,01	0,29	0,04	0,3	0,01	4,0	0,20

NH4	B	Ca	Cl	K	Mg	Na	Nitrat	Nitrit	o-PO4	P ges	SK 4,3	SAK 436	Sulfat	GH
0,25	0,017	21	1,6	1,3	10,8	45,8	<0,5	<0,01	0,07	0,019	3,9	0,047	7,6	0,96
0,28	<0,02	11	0,6	1,4	8,8	59,3	<0,5	<0,01	<0,03	0,017	3,86	0	8,5	0,63
0,19	0,03	12	1,8	1,9	9,5	63,1	1,2	<0,01	0,03	0,013	4,02	<0,05	8,7	0,70
0,26	0,02	11	2,1	1,6	8,7	63,0	<0,3	<0,01	<0,03	<0,02	3,91	<0,05	7,3	0,72
0,279	0,017	8	<0,5	1,8	7,9	50,7	<0,5	<0,01	0,025	0,009	3,83	0,1	7,9	0,53

## Beispiel zu LW-Parametern

normal

NH4	B	Ca	Cl	K	Mg	Na	Nitrat	Nitrit	o-PO4	P ges	SK 4,3	SAK 436	Sulfat	GH
<0,01	0,06	132	57	9,5	40,9	17,4	24	<0,01	<0,03	<0,005	6,7	<0,1	111	4,97
0,02	0,03	131	58	6,1	43,0	15,0	23	0,06	0,05	0,024	6,7	<0,1	113	5,04
<0,01	0,2	136	57	6,0	40,0	17,2	23	0,02	<0,03	0,006	6,9	<0,05	115	5,04
0,03	<0,02	130	61	9,0	45,0	17,0	24	0,07	<0,03	<0,02	6,8	0,08	100	5,09
0,01	0,03	121	62	7,6	42,8	17,0	24	0,04	<0,03	<0,02	6,3	<0,05	108	4,86

NH4	B	Ca	Cl	K	Mg	Na	Nitrat	Nitrit	o-PO4	P ges	SK 4,3	SAK 436	Sulfat	GH
0,04	0,04	167	36,5	2,02	23,4	16,0	20,0	0,02	0,037	0,012	7,3	0,1	111	5,13
0,01	0,04	159	37,2	1,84	23,3	15,8	21,3	0,02	<0,03	<0,01	7,3	0	104	4,93
0,01	<0,02	162	39,4	2,2	24,9	16,1	22,3	0,02	<0,03	<0,005	7,2	0,02	110	5,06
0,01	0,032	164	39,1	2,0	23,5	16,2	21,8	0,02	0,02	0,017	7,4	0,06	109	5,09
<0,01	0,04	162	40,0	2,1	16,4	15,1	22,0	0,03	<0,03	0,01	7,1	0,1	115	4,65

## Beispiel zu LW-Parametern

sehr gut

NH4	B	Ca	Cl	K	Mg	Na	Nitrat	Nitrit	o-PO4	P ges	SK 4,3	SAK 436	Sulfat	GH
<0,01	<0,02	108	31	0,7	31	5,7	77,7	<0,01	0,06	0,01	5,62	<0,02	34	3,94
<0,01	<0,02	111	35	0,6	31	6,4	73,7	<0,01	0,05	0,02	5,65	0	34	4,05
<0,01	0,03	112	32	0,5	30	6,0	79,8	0,01	0,05	0,02	5,71	0,02	32	4,04

NH4	B	Ca	Cl	K	Mg	Na	Nitrat	Nitrit	o-PO4	P ges	SK 4,3	SAK 436	Sulfat	GH
<0,01	0,03	105	28	2,4	7,6	15,5	11,5	<0,01	0,05	0,2	5,3	<0,02	20	2,9
<0,01	0,08	105	29	2,4	7,5	16,0	11,2	<0,01	0,05	0,01	5,2	0,03	20	2,9
<0,01	0,18	104	26	2,6	7,4	17,0	9,5	<0,01	0,04	0,02	5,5	0	19	2,9
<0,01	0,033	103	30	2,4	7,3	16,8	11,3	0,01	0,04	0,02	5,2	0	20	2,9
<0,01	0,07	109	28	2,6	8,2	15,4	11,1	<0,01	0,04	0,02	5,4	<0,05	21	3,1

## Vergleichs-Analysen zu **LW-Parametern**

- Jedes der 32 Labors war mit 4 oder 5 Analysen beteiligt.
- Ausgewertet wurden **2355 Werte zu 15 Parametern aus LW.**
- Je Parameter konnten 3 – 6 Messwerte aus der gleichen PN verglichen werden.
- **145 Messwerte** wurden als „**Schlecht oder Falsch**“ bewertet
- Das ergibt rund **6% schlechte oder falsche Werte**

## Vergleichende Untersuchung zu **PSM-2007**

- Probennahme an **4 belasteten Messstellen:**

positive Parameter	Mst A	Mst B	Mst C	Mst D
Atrazin	0,02	0,09	0,14	
Bentazon				1,59
Bromacil		0,14	0,59	
Desethylatrazin	0,18	0,16	0,5	
Desethylterbutylazin		0,26	0,06	0,02
Desisopropylatrazin		0,03	0,14	
Dichlorbenzamid, 2,6,-		0,49		
Hexazinon		0,11	0,14	0,05
Mecoprop (MCP)				0,29
Propazin	0,37	0,05		
Terbutylazin		0,47	0,03	0,02

## Vergleichende Untersuchung zu PSM-2007

**LU:W**

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

- Aus den Original-Wässern wurden **4 Mischungen** hergestellt:

	M1	M2	M3	M4
Messstelle A	33%	21%	24%	38%
Messstelle B	50%	16%	17%	25%
Messstelle C	0%	63%	60%	25%
Messstelle D	17%	0%	0%	13%

## Vergleichende Untersuchung zu PSM-2007

**LU:W**

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

- Aus den Original-Wässern wurden **4 Mischungen** hergestellt:

positive Parameter	Berechnete Konzentration in Mischung 1	Berechnete Konzentration in Mischung 2	Berechnete Konzentration in Mischung 3	Berechnete Konzentration in Mischung 4
Atrazin	0,05	0,11	0,10	0,07
Bentazon	0,27	0,00	0,00	0,20
Bromacil	0,07	0,39	0,37	0,18
Desethylatrazin	0,14	0,38	0,37	0,23
Desethylterbutylazin	0,13	0,08	0,08	0,08
Desisopropylatrazin	0,02	0,09	0,09	0,04
Dichlorbenzamid, 2,6,-	0,25	0,08	0,08	0,12
Hexazinon	0,06	0,11	0,10	0,07
Mecoprop (MCP)	0,05	0,00	0,00	0,04
Propazin	0,15	0,09	0,10	0,15
Terbutylazin	0,24	0,09	0,10	0,13

## Vergleichende Untersuchung zu PSM-2007

**LU:W**

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

- 15 PSM-Labors
- Je Labor 8 – 14 Routine-Proben zur Analyse auf PSM-2007
- Darunter waren 2 Mischungen als Routine-Proben getarnt
- Mischung 1 und 2 wurden an je 8 Labors geliefert
- Mischung 3 und 4 wurden an je 7 Labors geliefert

## Vergleichende Untersuchung zu PSM-2007 Mischung 1

**LU:W**

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

Parameter	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Demo MW	Ber MW	Abweichung
Atrazin	0,05	0,05	0,04	0,05	0,06	0,06	0,06	0,04	0,05	0,05	0,00
Bentazon	0,34	0,31	< 0,05	0,14	0,10	0,44	0,21	0,28	0,23	0,27	-0,03
Bromacil	0,09	0,06	0,05	0,02	0,15	0,11	0,05	0,05	0,07	0,07	0,00
Desethylatrazin	0,13	0,13	0,10	0,15	0,16	0,17	0,13	0,19	0,15	0,14	0,00
Desethylterbutylazin	0,13	0,15	0,13	0,16	0,18	0,17	0,16	0,21	0,16	0,13	0,03
Dichlorbenzamid, 2,6,-	0,23	0,15	0,22	0,36	0,26	0,26	0,16	0,21	0,23	0,25	-0,01
Hexazinon	0,06	0,05	0,07	< 0,02	0,10	0,08	0,09	0,10	0,07	0,06	0,01
Mecoprop (MCP)	0,15	0,16	< 0,05	0,10	0,18	0,16	0,12	0,13	0,13	0,05	0,08
Propazin	0,12	0,11	0,12	0,12	0,15	0,14	0,14	0,17	0,13	0,15	-0,01
Terbutylazin	< 0,02	0,29	0,23	0,24	0,34	0,33	0,30	0,27	0,25	0,24	0,01

## Vergleichende

## Untersuchung zu

## PSM-2007 Mischung 2



Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

Parameter	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Demo MW	Ber MW	Abweichung
Atrazin	0,15	0,15	0,14	0,13	0,10	0,12	0,13	0,14	0,13	0,11	0,03
Bromacil	< 0,02	0,50	0,57	0,30	< 0,05	0,51	0,49	0,47	0,36	0,39	-0,03
Desethylatrazin	0,47	0,45	0,46	0,39	0,46	0,53	0,54	0,38	0,46	0,38	0,08
Desethylterbutylazin	0,10	0,11	0,10	0,09	0,09	0,10	0,10	0,11	0,10	0,08	0,02
Desisopropylatrazin	0,14	0,10	0,10	0,07	0,08	0,10	0,11	0,13	0,10	0,09	0,01
Dichlorbenzamid, 2,6,-	0,16	0,09	0,07	0,06	< 0,05	0,08	0,07	0,11	0,09	0,08	0,01
Hexazinon	< 0,02	0,19	0,13	0,14	0,10	0,13	0,10	0,13	0,12	0,11	0,01
Propazin	0,09	0,10	0,10	0,09	< 0,05	0,08	0,08	0,12	0,09	0,00	0,09
Simazin	< 0,02	0,03	0,04	0,02	< 0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,09	-0,06
Terbutylazin	0,09	0,13	0,13	0,12	0,09	0,10	0,11	0,12	0,11	0,09	0,02

## Vergleichende

## Untersuchung zu

## PSM-2007 Mischung 3



Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

Parameter	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Demo MW	Ber MW	Abweichung
2,4-D	< 0,05	< 0,05	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05			
Atrazin	0,11	0,13	0,10	0,11	0,11	0,14	0,13	0,12	0,10	0,02
Bromacil	0,43	0,38	< 0,05	0,42	0,37	0,42	0,57	0,38	0,37	0,00
Desethylatrazin	0,35	0,42	0,33	0,38	0,41	0,43	0,41	0,39	0,37	0,02
Desethylterbutylazin	0,08	0,10	0,09	0,11	0,08	0,10	0,10	0,09	0,08	0,02
Desisopropylatrazin	0,10	0,08	0,07	0,08	0,10	0,07	0,09	0,08	0,09	0,00
Dichlorbenzamid, 2,6,-	0,08	0,05	0,07	0,07	0,08	0,09	0,11	0,08	0,08	0,00
Hexazinon	0,11	0,11	0,10	0,28	0,12	0,16	0,15	0,15	0,10	0,05
Propazin	0,07	0,08	0,08	0,10	0,08	0,09	0,08	0,08	0,00	0,08
Terbutylazin	< 0,02	0,12	0,10	0,13	0,09	0,11	0,11	0,10	0,10	0,00

## Vergleichende

## Untersuchung zu

## PSM-2007 Mischung 4



Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

Parameter	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Demo MW	Ber MW	Abwei- chung
Bentazon	0,42	0,35	0,35	0,34	0,35	< 0,05	0,35	0,32	0,20	0,12
Bromacil	0,21	0,18	0,17	0,20	0,16	0,13	0,20	0,18	0,18	0,00
Desethyltriazin	0,26	0,27	0,20	0,22	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,00
Desethylterbutyl azin	0,09	0,10	0,09	0,09	0,08	0,09	0,10	0,09	0,08	0,01
Desisopropylatr azin	0,04	0,04	0,05	0,02	< 0,02	0,15	0,05	0,05	0,04	0,01
Dichlorbenzami d, 2,6,-	0,12	0,10	0,17	0,09	0,13	0,12	0,15	0,13	0,12	0,00
Hexazinon	0,08	0,06	0,08	0,20	0,06	< 0,05	0,06	0,08	0,07	0,02
Mecoprop (MCP)	0,18	0,06	0,36	0,15	0,13	< 0,05	0,16	0,16	0,04	0,12
Propazin	0,14	0,13	0,14	0,14	0,12	0,13	0,12	0,13	0,15	-0,02
Terbutylazin	0,15	0,16	0,14	0,16	0,12	0,15	0,10	0,14	0,13	0,01

## Vergleichende

## Untersuchung zu

## PSM-2007



Landesanstalt für Umwelt, Messungen und  
Naturschutz Baden-Württemberg

- 30 Analysen auf je 21 Parameter
- Von 15 Labors wurden 630 Einzelwerten geliefert
- Für 12 positive Parameter wurden 360 Einzelwerten geliefert
- Davon wurden 17 Messwerte als falsch bewertet (**5% falsch**)
- Weitere 10 Messwerte wurden als schlecht bewertet (**3% schlecht**)

## Vergleichende Untersuchung zu

### **PSM-2007 – 2. Teil**

- im Rahmen von Nachbeprobungen an 30 Messstellen im November 2007
- Je Messstelle 5 Analysen
- Je Labor 8 Analysen
- insgesamt 120 Analysen auf je 21 Parameter
- 119 positive Parameter
- 15 Messwerte (13 %) wurden als falsch negativ oder schlecht bewertet
- Weitere 7 Messwerte (6 %) wurden als falsch positiv bewertet