



Ringversuche im Trinkwasser 2007

Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz
 -Institut für Hygiene und Umwelt –
 Bereich Umweltuntersuchungen
 Dr. Karla Ludwig-Baxter



Institut für Hygiene und Umwelt
 Hamburger Landesinstitut für Lebensmittelsicherheit,
 Gesundheitsschutz und Umweltuntersuchungen

1




Hamburg


Trinkwasser-Ringversuchsplan 2007

2

Iögd / IWW	AQS-BW / BSG HH
A 2: Spurenelemente	A4: Sonstige anorg. Param.
O 2: LHKW/Benzol	O4: PBSM 2 (DEV F14/F20)
A 3: Kationen, Teil 1	A5: Kationen, Teil 2
O 3: PAK	O5: Spezielle org. Param.



Institut für Hygiene und Umwelt
 Hamburger Landesinstitut für Lebensmittelsicherheit,
 Gesundheitsschutz und Umweltuntersuchungen



Hamburg

Monat	Ringversuch	Grundlage	Medium
März	RV nach AbfklärV und BioAbfV	AbfklärV BioAbfV	Abfall Anorganik/Organik
Mai	LÜR 18 : LHKW/BTEX	Notifizierung Wasser	Abwasser Organik
August	3. RV nach AltholzV	AltholzV	Abfall Anorganik/Organik
September	RV nach AbfklärV Dioxine/Furane	AbfklärV	Abfall Organik
Oktober	TW-RV O5: Spezielle org. Param.: Chlor- und Phosphororganika: u. a. p,p'-DDT, p,p'-DDD, a-, g-HCH, HCB, Parathion-Ethyl, Dimethoat (10 Verbindungen)	TrinkwV	Trinkwasser Organik

Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert mg/l	Bemerkungen
10	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte	0,0001	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte bedeuten: organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u.a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte. Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte überwacht zu werden, deren Vorhandensein in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist. Der Grenzwert gilt jeweils für die einzelnen Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte. Für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid gilt der Grenzwert von 0,00003 mg/l.
11	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte insgesamt	0,0005	Der Parameter bezeichnet die Summe der bei dem Kontrollverfahren nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten einzelnen Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte.

Rahmenbedingungen für O5

5

Spezielle organische Parameter: u.a. Chlorpestizide, ... und sonstige; sonstige hier: Phosphor-Organika

- Parameter: a-HCH, g-HCH, p,p'-DDT, p,p'-DDD, Aldrin, Dieldrin, Trifluralin, HCB, Parathion-Ethyl, Dimethoat
- Zahl der Teilnehmer : 79
- 9 Niveaus
- Konzentrationsbereich: 0,01-0,25 µg/l
- Untergrenze der VRrel: 15 %
- Obergrenze der VRrel: 25 %

Rahmenbedingungen für O5

6

Spezielle organische Parameter: u.a. Chlorpestizide, ... und sonstige; sonstige hier: Phosphor-Organika

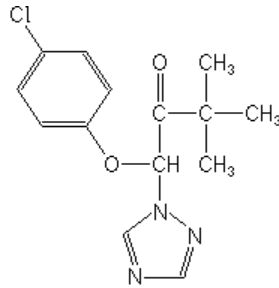
Zusatzprogramm

- Zusatz von zwei nicht namentlich genannten Verbindungen, die von interessierten Labors mit den gleichen Verfahren untersucht werden konnten:
 - β-HCH (30 Teilnehmer)
 - Triadimefon (8 Teilnehmer)

Triadimefon

7

Status:ISO 1750 (published) **IUPAC:** (RS)-1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-one **CAS:** 1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone **Reg. No.:** 43121-43-3 **Formula:** C₁₄H₁₆ClN₃O₂ **Activity:** fungicides ([conazole fungicides](#)) **Notes:** The imidazole analogue of this substance has the WHO INN [climbazole](#)

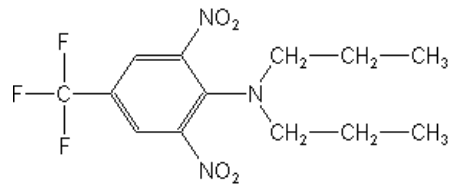


Trifluralin

8

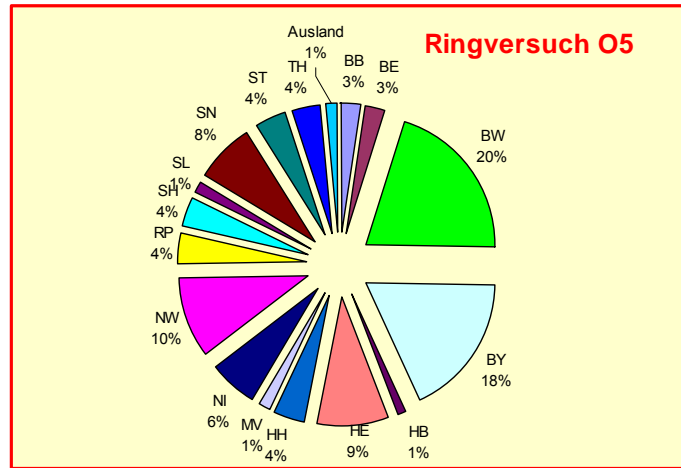
Trifluralin

Status:ISO 1750 (published) **IUPAC:** α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-*p*-toluidine **CAS:** 2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-4-(trifluoromethyl)benzenamine **Reg. No.:** 1582-09-8 **Formula:** C₁₃H₁₆F₃N₃O₄ **Activity:** herbicides ([dinitroaniline herbicides](#)) **Notes:** **Structure:** **InChI:** InChI=1/C13H16F3N3O4/c1-3-5-17(6-4-2)12-10(18(20)21)7-9(13(14,15)16)8-11(12)19(22)23/h7-8H,3-6H2,1-2H3



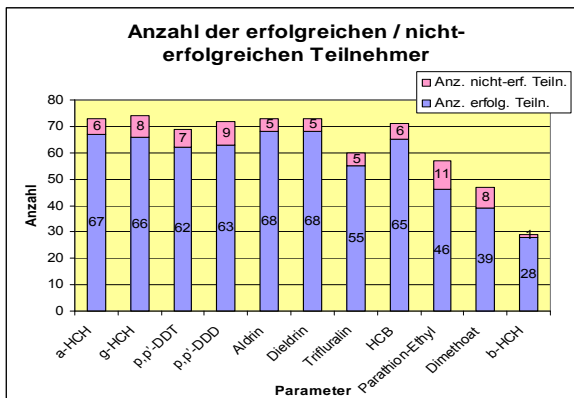
Prozentuale Verteilung der Teilnehmer auf die Bundesländer bzw. Ausland

9



Anteil erfolgreicher / nicht erfolgreicher Teilnehmer

10



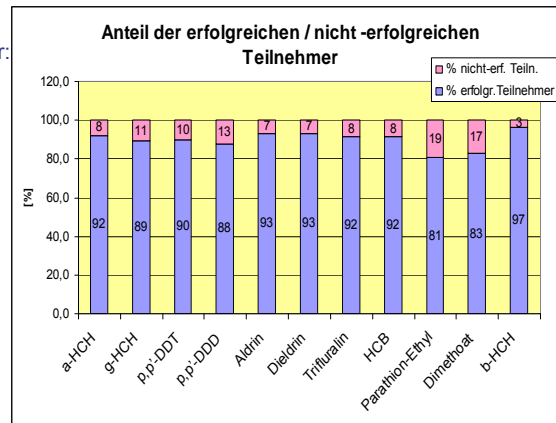
Parameter	Anz. erfolg. Teiln.	Anz. nicht-erf. Teiln.
a-HCH	67	6
g-HCH	66	8
p,p'-DDT	62	7
p,p'-DDD	63	9
Aldrin	68	5
Dieldrin	68	5
Trifluralin	55	5
HCB	65	6
Parathion-Ethyl	46	11
Dimethoat	39	8
b-HCH	28	1

Anteil erfolgreicher / nicht erfolgreicher Teilnehmer

11

Anteil erfolgreicher Teilnehmer:

Chlorpestizide: 90,9 %
 Trifluralin: 91,7 %
 Parathion-Ethyl: 80,7 %
 Dimethoat: 83,0 %



Häufigkeit der angewandten Analysemethoden in %

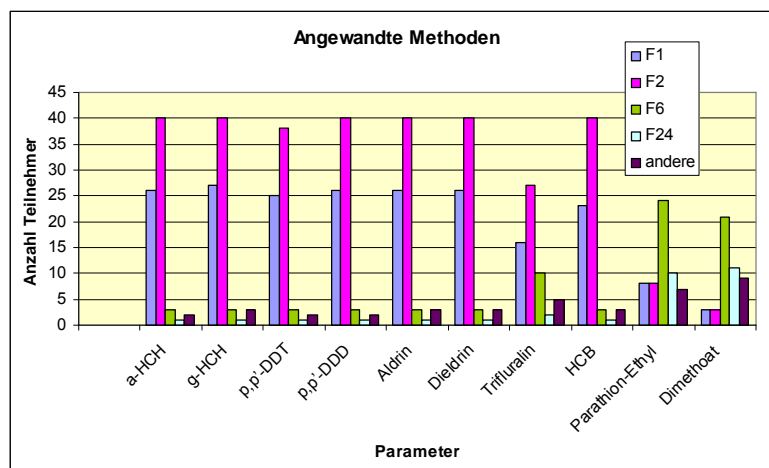
12

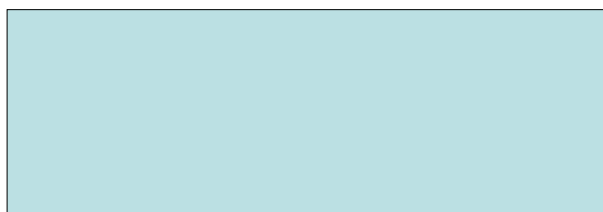
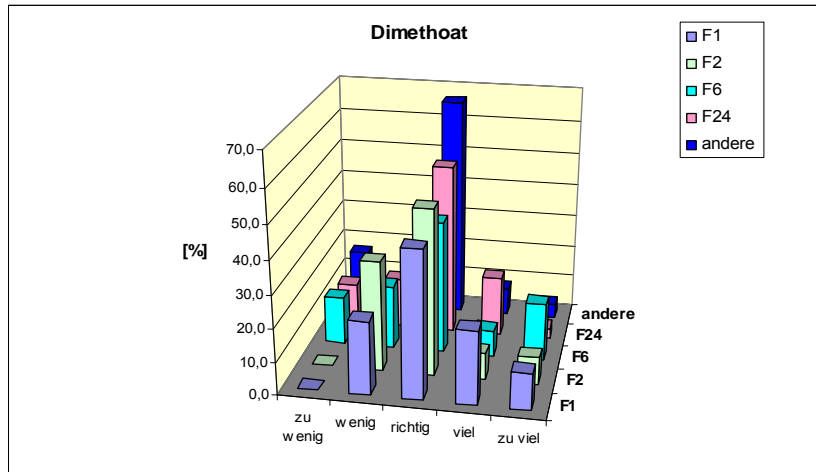
Parameter	DIN, in der die Parameter genannt sind	Anz. Teilnehmer F1	Anz. Teilnehmer F2	Anz. Teilnehmer F6	Anz. Teilnehmer F24	Anz. Teilnehmer andere Meth.
a-HCH	F1/F2	26	40	3	1	2
g-HCH	F1/F2	27	40	3	1	3
p,p'-DDT	F1/F2	25	38	3	1	2
p,p'-DDD	F1/F2	26	40	3	1	2
Aldrin	F1/F2	26	40	3	1	3
Dieldrin	F1/F2	26	40	3	1	3
Trifluralin	F6	16	27	10	2	5
HCB	F1/F2	23	40	3	1	3
Parathion-Ethyl	F6/F24	8	8	24	10	7
Dimethoat	F6/F24	3	3	21	11	9
b-HCH	F1/F2	9	18	1	1	1
Triadimefon	F24	2	0	3	1	1

- TDU Thermodesorptionseinheit und Kaltaufgabesystem (1)
- EPA 505 (1)

hauptsächlich für Trifluralin, Parathion-Ethyl und Dimethoat:

- DIN EN ISO 11369-F12 : 1997-11 ⇒ PSM mit HPLC (4)
- LC-MS/MS, Direktinjektion oder durch vorherige Anreicherung (2)
- Aufarbeitung nach F1, Detektion mit MSD (1)



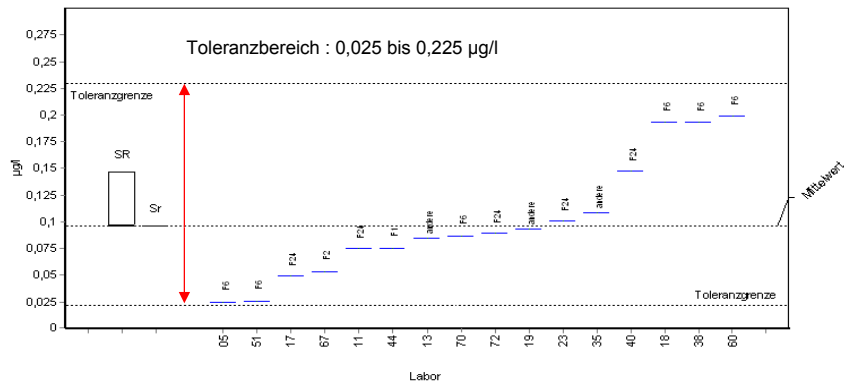


m_{Soll} = Vorgabewert Sollwert ⇨ hier: Gesamtmittelwert)

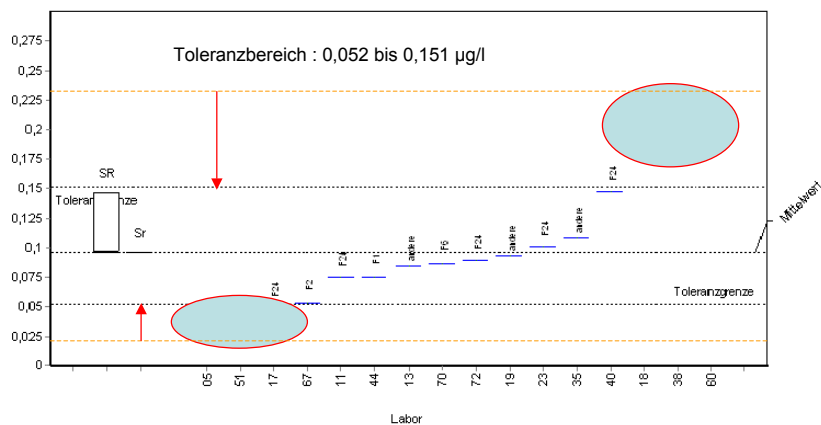
s_{Soll} = Vorgabewert Vergleichsstandardabweichung ⇨

hier: (1) empirisch berechnete $VR_{rel.}$, wenn dieser $< 25,0 \%$ oder
(2) $25,0 \%$ (vorgegebene Obergrenze), wenn $VR_{rel.emp.} > 25,0 \%$

1. Fall: Keine Limitierung der VRrel., d. h. die empirisch bestimmte VRrel. (52,9 %) wird genutzt

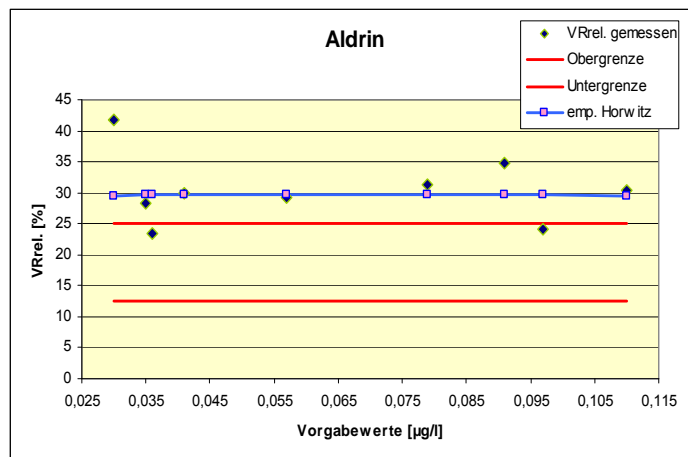
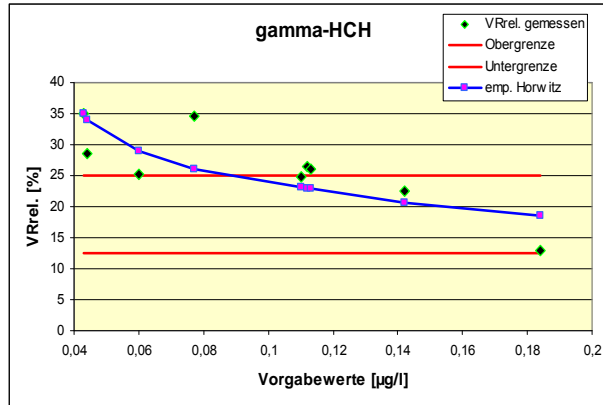


Limitierung auf Obergrenze der VRrel. (25,0 %)

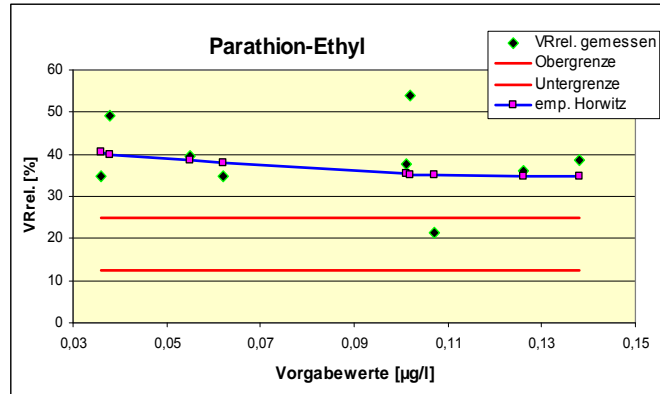


➤ Vergleichsstandardabweichungen VRrel.:

Insgesamt in 57 der 90 Parameter-Niveau-Kombinationen > 25 %



⇒ Analytik ist verbesserungsbedürftig



➤ **Ergebnistabelle / Methodenformular**

Ergebnistabelle

- (1) elektronische Form als LAB-Datei (per e-Mail)
- (2) zur Information und zur handschriftlichen Eingabe auch noch in Papierform:
 - *auszufüllen* mit Angaben zu Messwert und häufig auch zur Eingabe der angewandten Analysen
 - *zurückzusenden* als (a) elektronische Datei per e-Mail und (b) unterschrieben in Papierform (Ausdruck)

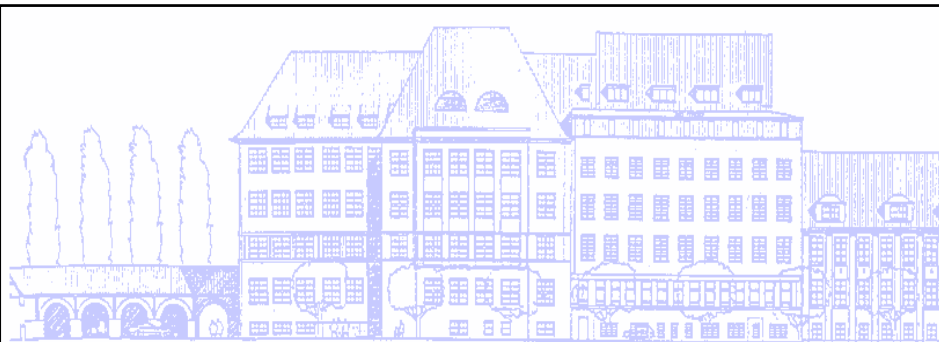
Methodenformular in Papierform:

- z. T. Angaben wie Ergebnistabelle, aber zusätzlich Angaben zum
- Analysendatum,
 - laborspezifische Arbeitsbereichsuntergrenze und
 - Möglichkeiten zu Bemerkungen, Beschreibungen bei Anwendung „anderer“ Methoden

- **Probenvolumen**
Chlorpestizide – Phosphor-Organika = zwei verschiedene Analyseverfahren (z. B. F2 und F6) ⇒ Probenvolumen (2 L / Niveau) langte nur für jeweils eine Einfachbestimmung
- **Rückmeldung gewünscht**
(a) e-Mail-Übertragung der Daten hat geklappt
(b) Daten sind nicht eingegangen
- **Z_u-Score**
Grenzsituationen, dass Zu-Score > 2, Messwert liegt jedoch noch im Toleranzbereich (Rundungseffekt) ⇒ Prüfung

lögd / IWW	AQS-BW / BSG
A 4: Sonstige anorg. Param.	A1: Anionen
O 4: PBSM 2 (DEV F14 / F20)	O1: PBSM 1: N- und P-PBSM
A 5: Kationen, Teil 2	A2: Spurenelemente. Cr, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr ^{VI} , Silikat
O 5: Spezielle org. Param.	O2: LHKW / Benzol

Zeitraum	RV-Thema	Grundlage
April	2. Länderübergreifender Ringversuch nach BBodSchV (1) UB 1: Elemente im NH_4NO_3 -Extrakt, Cyanide (Bo) (2) UB 2: SHKW (PCP, PCB, p,p'-DDT) (3) UB 4: Elemente im Bodensättigungsextrakt	BBodSchV
Mai	20. LÜRV: PAK in Grundwasser (HPLC-Methode)	Notifizierung im Wasserbereich
September	RV nach TR LAGA: Bestimmungen in (a) Eluaten und (b) Feststoffen: a: S7-Eluate (Elemente), S4-Eluate: Elemente, pH, Leitfähigkeit, Cl, SO_4 , ggf. Phenol-Index, CN) b: Summenparameter: EOX, TOC, MKW	TR LAGA
Oktober	Trinkwasser-Ringversuch A2: Spurenelemente (Cr, Cu, Cd, Ni, Cr^{VI} , Pb, SiO_4)	TrinkwV



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!