

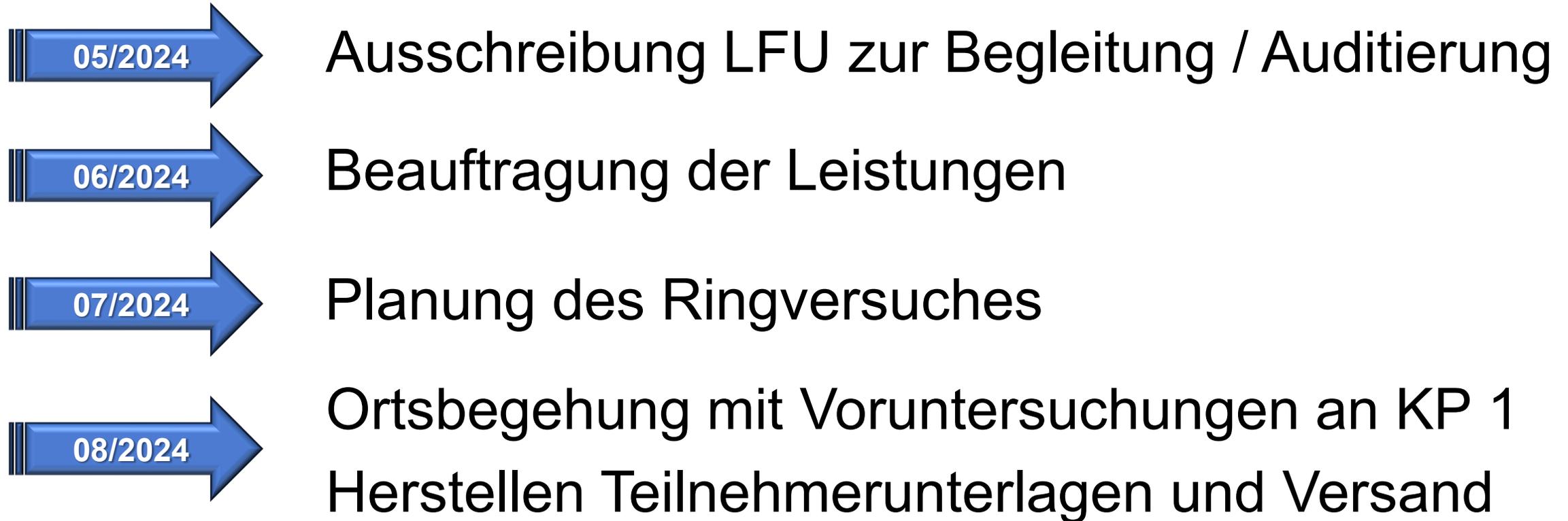


# Grundwasserprobenahme Ringversuch 2024

Durchführung und Ergebnisse

Hof, 28.11.2024

# Zeitlicher Ablauf



02.09.2024  
bis  
20.09.2024

**Durchführung des Ringversuches vor-Ort**

# Aufgabenstellung

Szenario

Vorgaben

## Monitoring ohne spezifischen Verdacht

- **Messstellenpass**
- **zu Grunde liegende Normen und Regelwerke**
  - DIN 38402-13: 2021 unter Berücksichtigung des DVGW-Arbeitsblatts W 112: 2011,
  - des LAWA AQS-Merkblattes P-8/2: 2023, des LAWA AQS-Merkblattes P-10/1 und
  - des LfU -Merkblattes 3.8/6: 2023.
- **Analytischer Untersuchungsumfang**
- **Aufforderung zur Planung der Probenahme**
  - Einbautiefe der Tauchpumpe, Pumprate, abzupumpendes Wasservolumen auf der Grundlage des Ausbauplans der Messstelle
  - Dokumentation der Probenahme vor-Ort

# Ablauf – Einweisung der Teilnehmer



- Eintreffen vor Ort
- Einweisung der Teilnehmer durch Auditoren
- Übergabe der Kühlkisten mit Probenbehältnissen, Spritze u. Filter durch die Auditoren
- Erläuterung des Probenahmeplans
- Präzisierung der Probenahmedurchführung durch die Auditoren
  - Einhängetiefe der Pumpe 15 m uROK,
  - Durchflussrate der Pumpe 20 l/min,
  - Abpumpzeit bis zur Probenahme 30 min.

# Ablauf – Durchführung der Probenahme

- Durchführung der Probenahme
- parallele GW-Dauerentnahme und kontinuierliche digitale Aufzeichnung der Vor-Ort-Parameter durch die Auditoren
- Analoge Dokumentation der Vor-Ort-Parameter zum Zeitpunkt der Probenahme der Teilnehmer durch die Auditoren
- Auditierung des praktischen Vorgangs

# Ablauf – Abschluss der Audits



- Verpackung und Kühlung der Proben
- Prüfung von Unterlagen mit folgenden Schwerpunkten:
  - Befugniserteilung der Probenahme,
  - Auditierung der Probenehmer,
  - Einsatztägliche Prüfung der vor-Ort-Messgeräte,
  - Messtechnische Rückführung.
- Kurze Erläuterung der Auditergebnisse gegenüber den Teilnehmern

# Ablauf - Probenmanagement

- Übergabe der Probennahmeprotokolle oder Vereinbarung zur späteren digitalen Übermittlung
- Probentransport mit Kurier
- Laboranalytik
- Plausibilitätsprüfung der Labordaten durch das Labor und die Auditoren

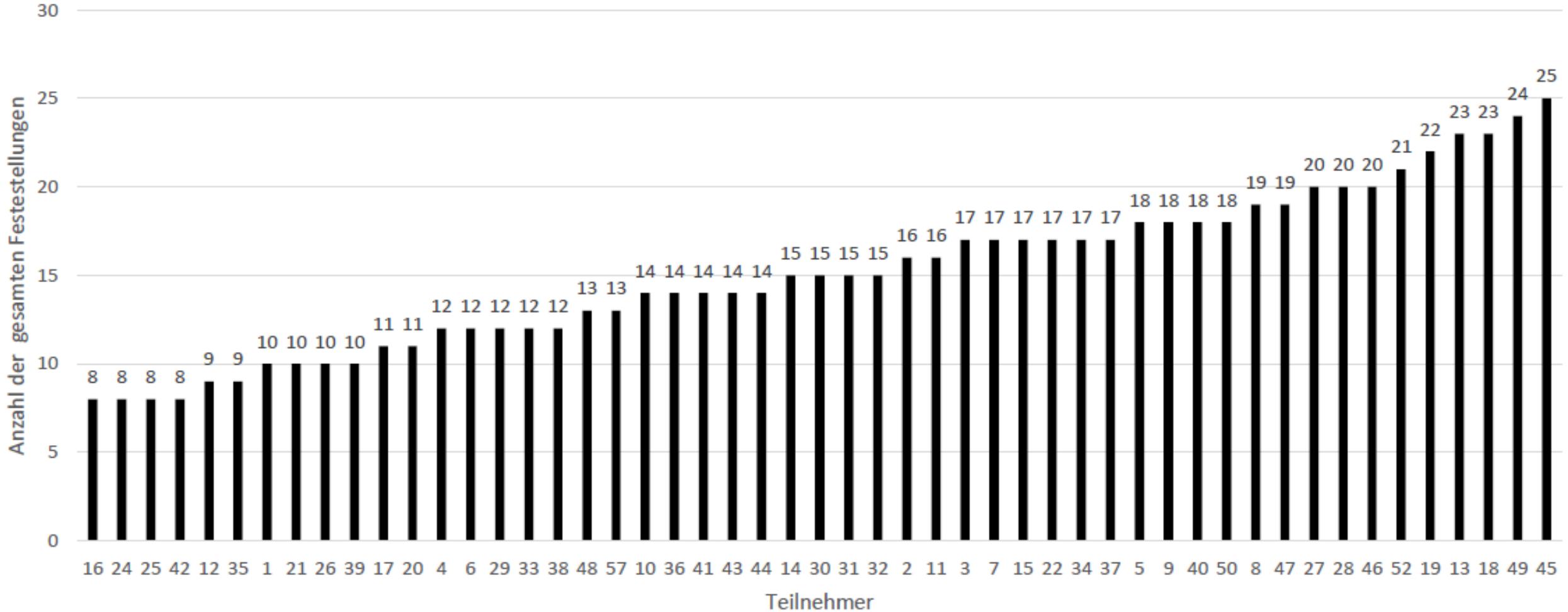
# Erarbeitung einer Datenbank

## Inhalte:

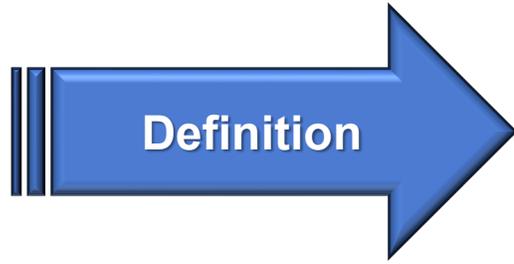
- Aufzeichnungen der Begutachter
- Feststellungen mit Kennzeichnung
- Checkliste "PN-Protokoll 17025:2021"
- Checkliste "PN-Protokoll M 3.8/6:2023"
- Vor-Ort-Messergebnisse der Teilnehmer
- Ergebnisse der Laboruntersuchung

# Feststellungen gesamt pro Teilnehmer

Feststellungen gesamt

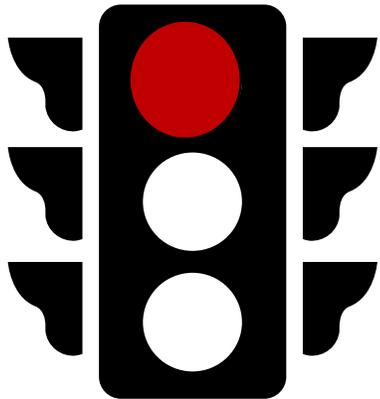


# Darstellung + Bewertung der Ergebnisse



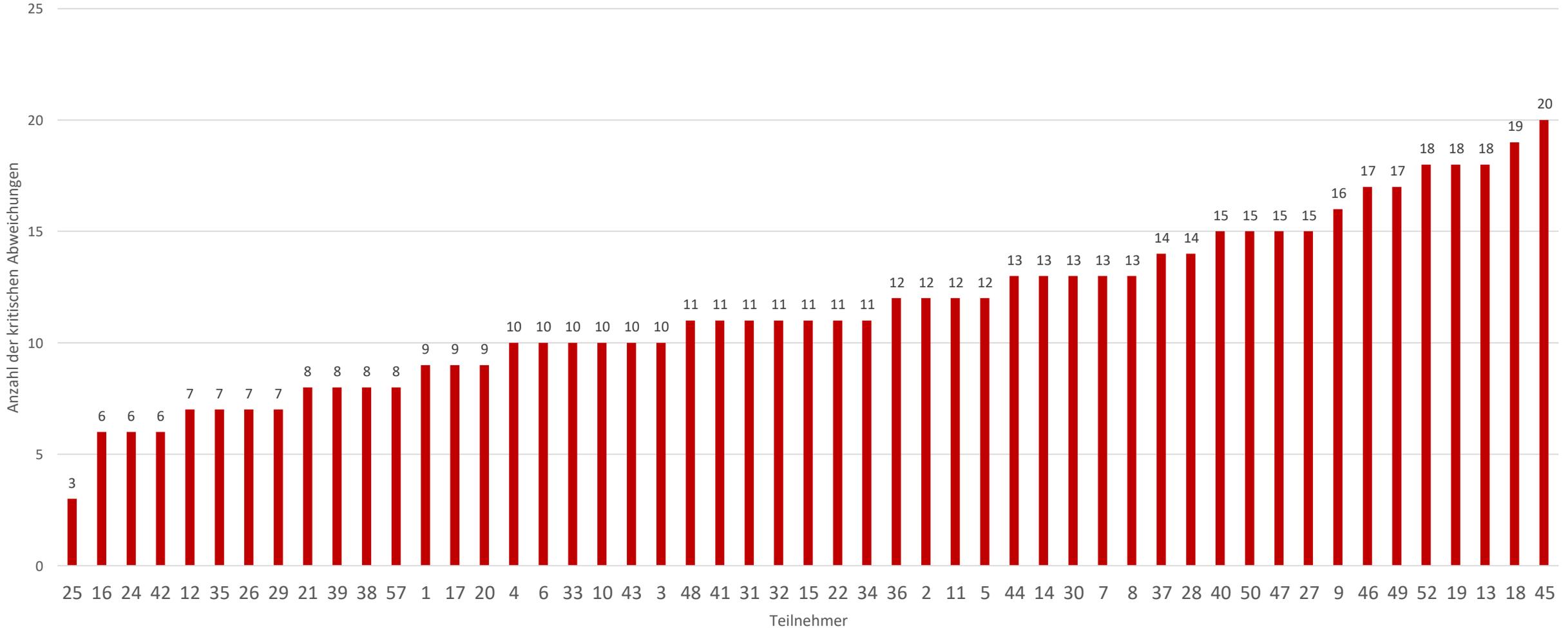
## **kritische Feststellungen (k):**

Kritische Feststellungen betreffen Verstöße gegen die vorgegebenen Normen und/oder fachlichen Regelwerke und/oder gegen die DIN EN ISO/IEC 17025:2018, die geeignet sind, Untersuchungsergebnisse nachteilig zu beeinflussen. Diese Feststellungen sind somit möglicherweise ergebnisrelevant.

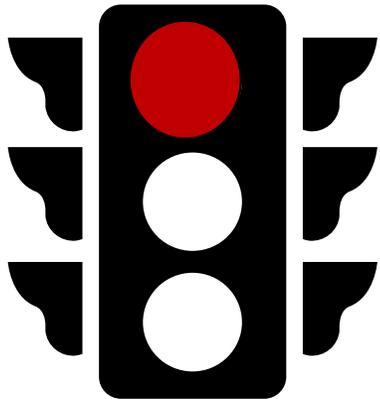


# Kritische Feststellungen pro Teilnehmer

Feststellungen k-kritisch



# Darstellung + Bewertung der Ergebnisse

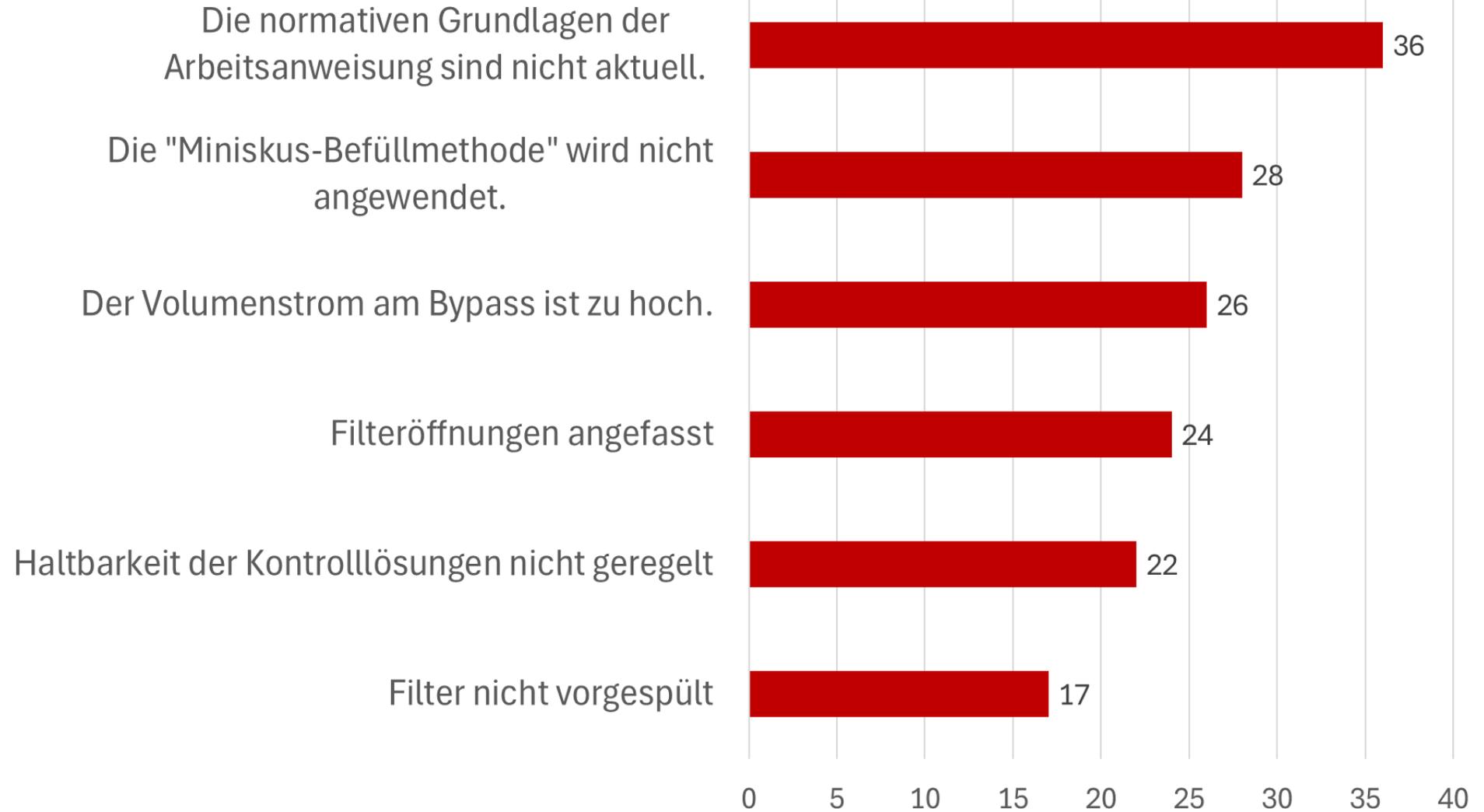


## **Untersuchungsstellen müssen bei kritischen Feststellungen (k):**

- Ursachenanalyse durchführen, um die Defizite eindeutig zu identifizieren.
- Auswirkungen auf bereits berichtete Ergebnisse prüfen; gegebenenfalls ist die Information von Kunden erforderlich!
- Auswirkungen auf künftige Ergebnisse prüfen um vorbeugend zu agieren.

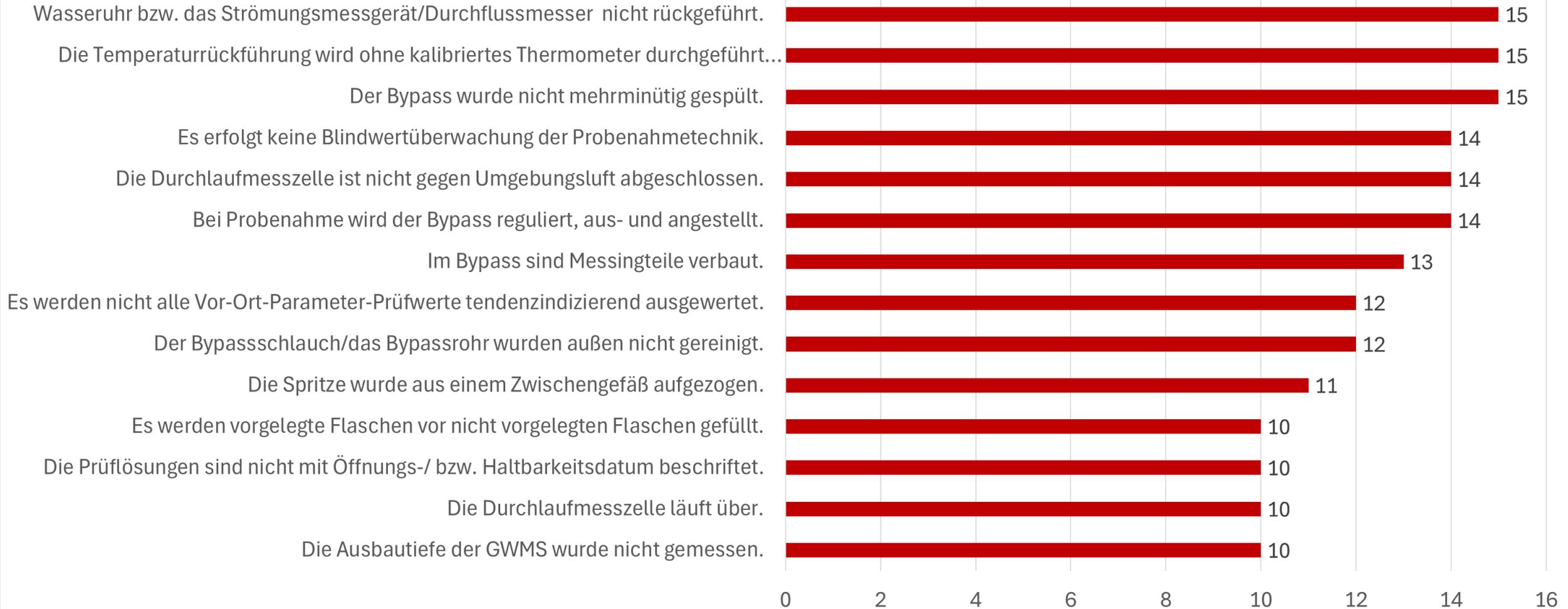


## Kritische Feststellungen - Top 6

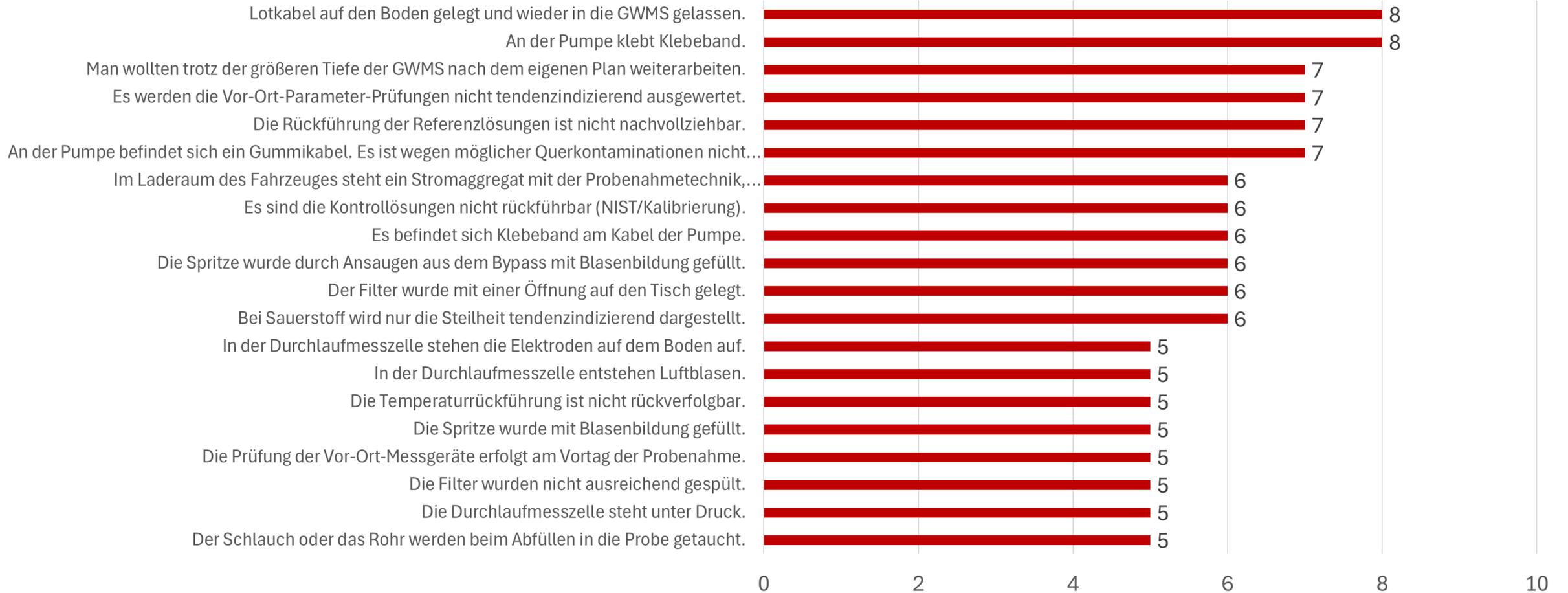


## Kritische Feststellungen

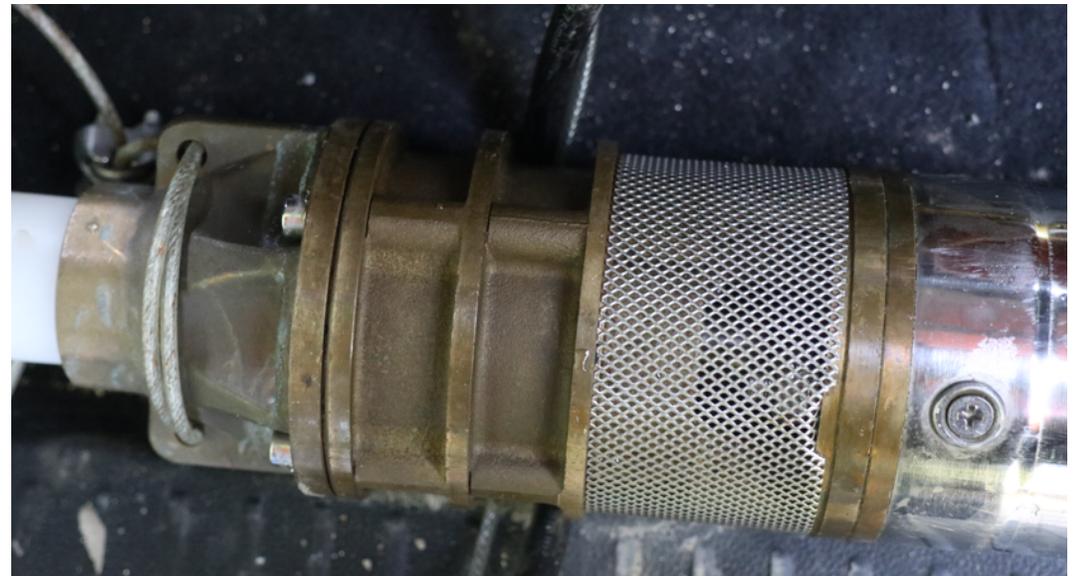
### Kritische Feststellungen



## Kritische Feststellungen



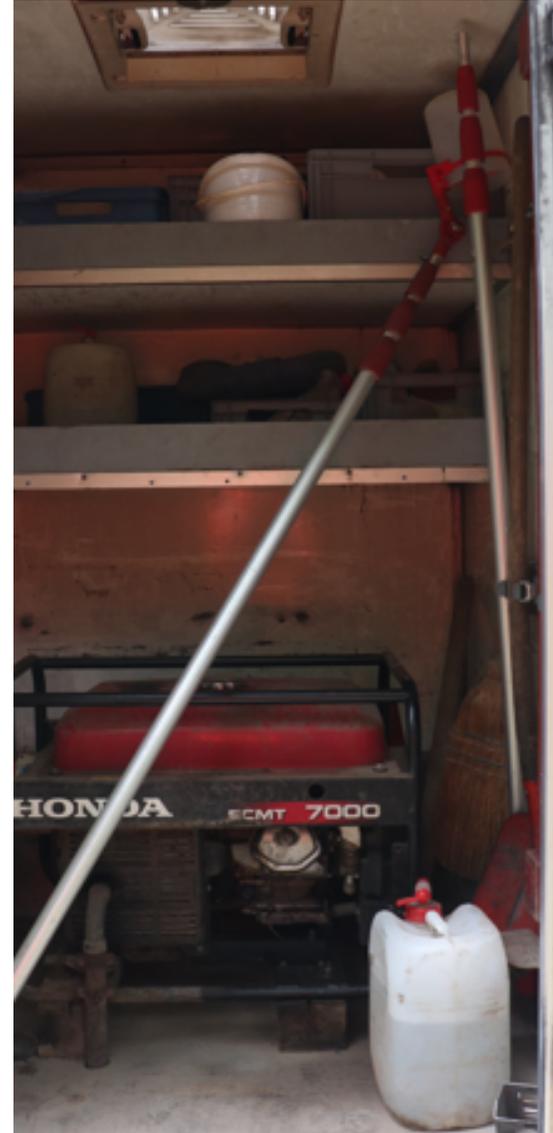
# Beispiele kritischer Feststellungen



# Beispiele kritischer Feststellungen



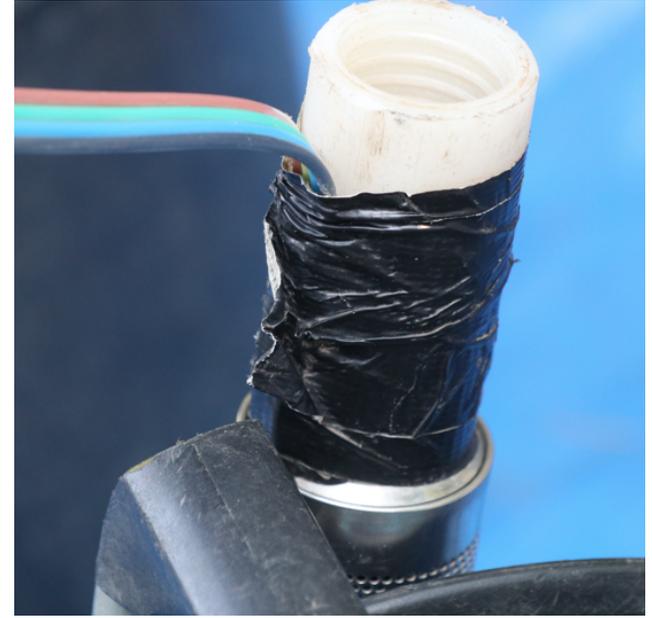
# Beispiele kritischer Feststellungen



# Beispiele kritischer Feststellungen



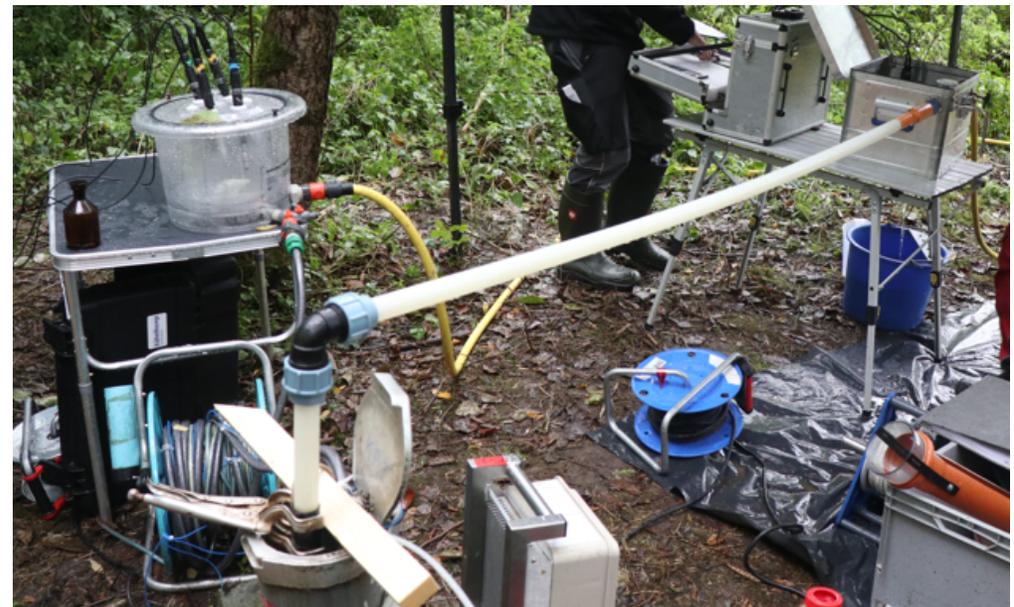
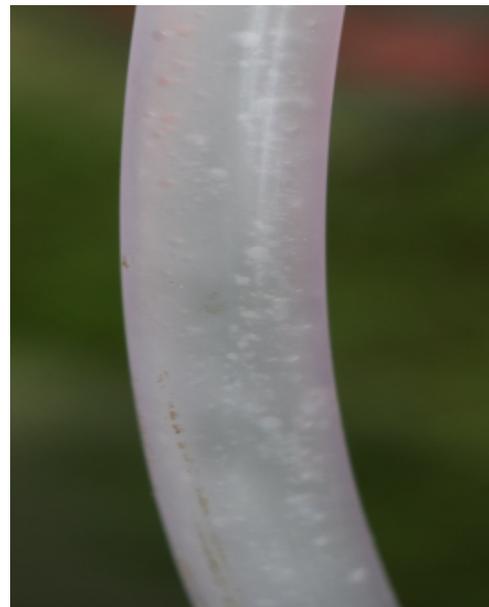
# Beispiele kritischer Feststellungen



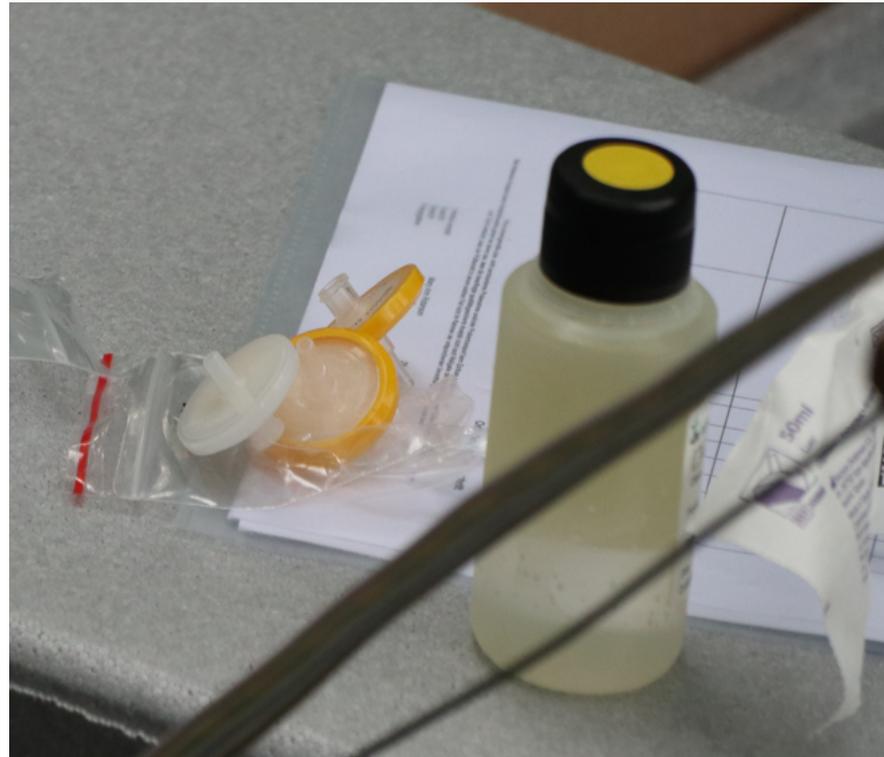
# Beispiele kritischer Feststellungen



# Beispiele kritischer Feststellungen



# Beispiele kritischer Feststellungen



# Beispiele kritischer Feststellungen



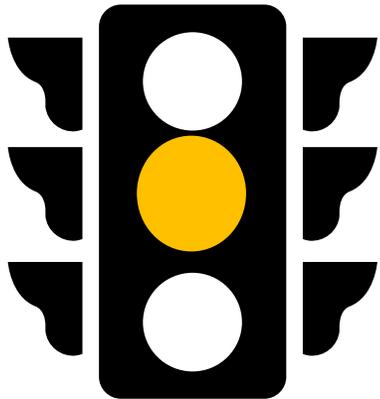
# Beispiele für technische Unzulänglichkeiten



# Darstellung + Bewertung der Ergebnisse

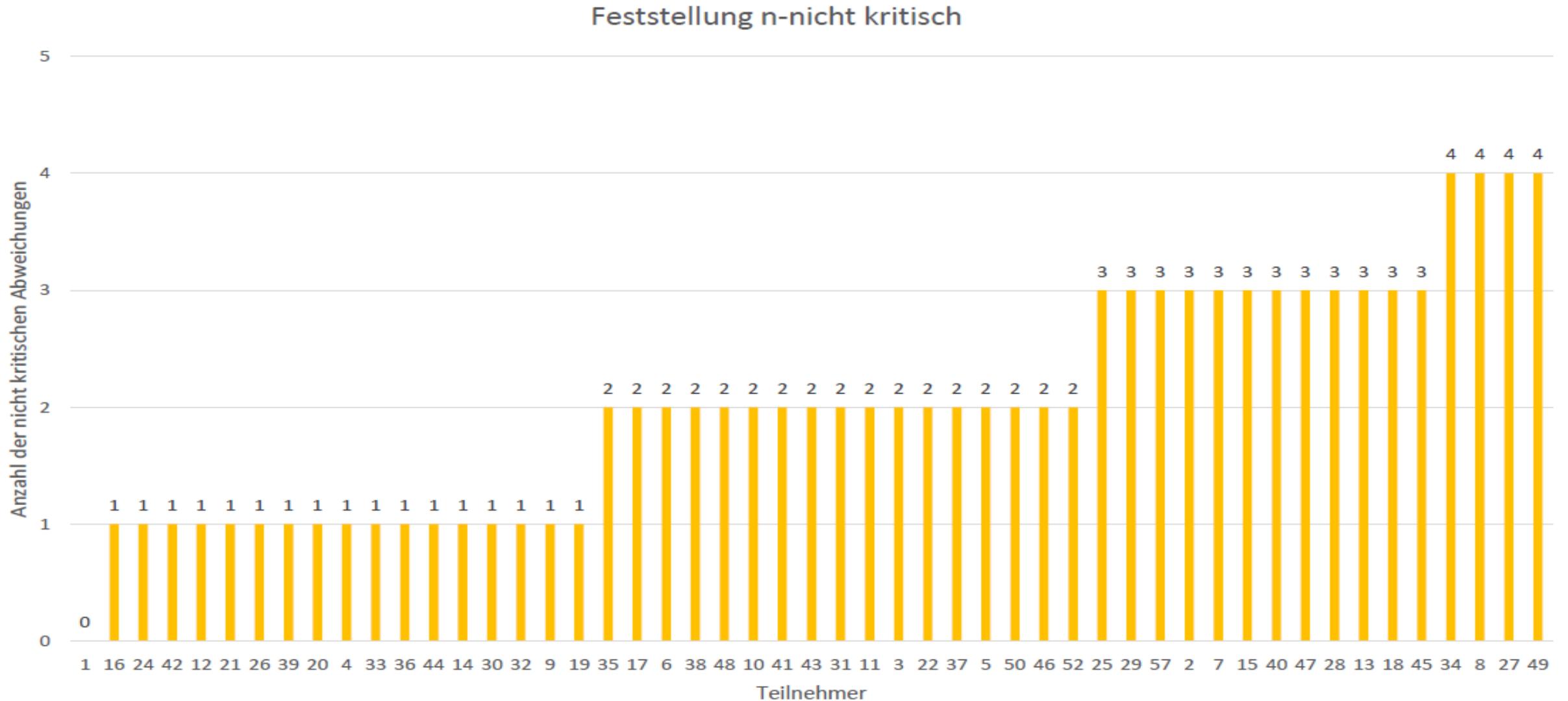


## Nicht kritische Feststellungen (n):

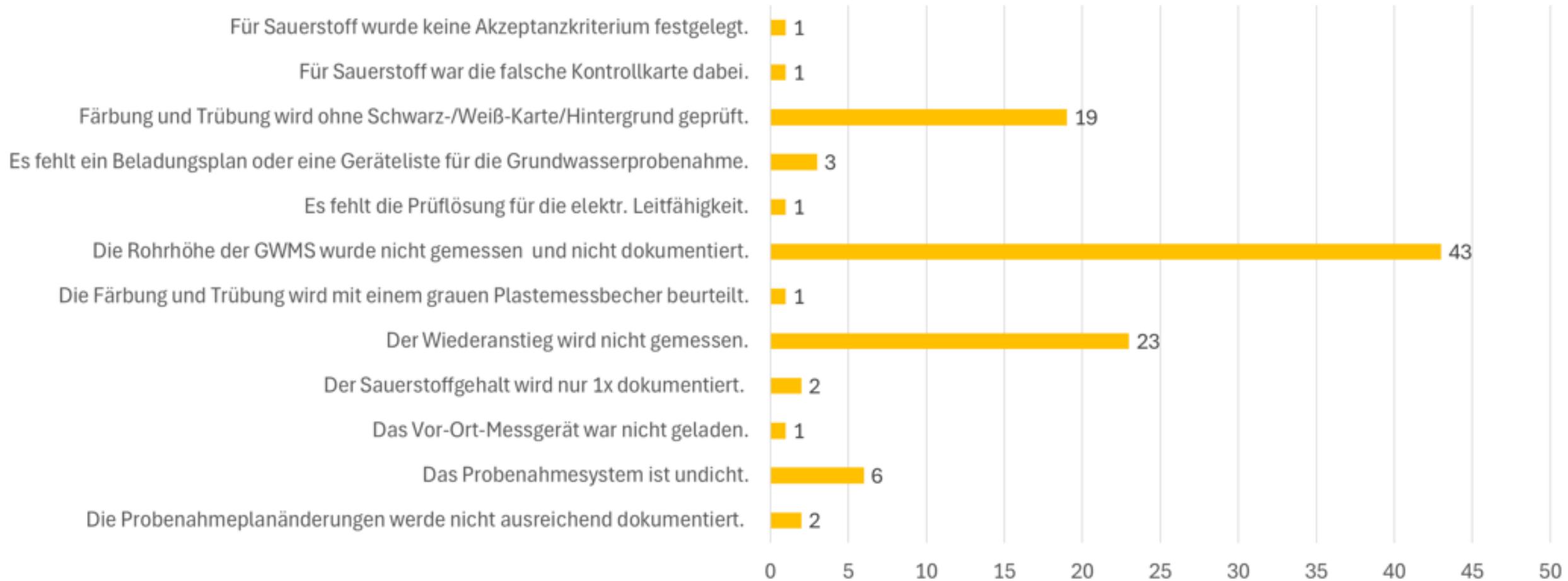


Nicht kritische Feststellungen basieren ebenfalls auf Verstößen gegen die vorgegebenen Normen und/oder fachlichen Regelwerke und/oder gegen die DIN EN ISO/IEC 17025:2018. Diese Verstöße sind meist formaler Natur und mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht ergebnisrelevant.

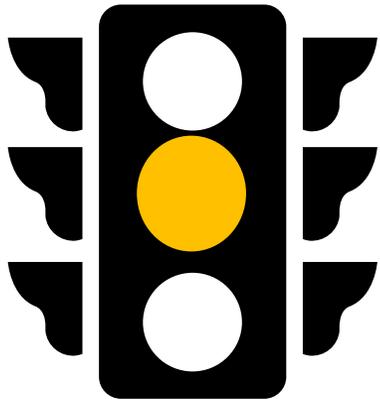
# Nicht kritische Feststellungen pro Teilnehmer



## nicht kritische Feststellungen



# Darstellung + Bewertung der Ergebnisse



## Untersuchungsstellen müssen bei nicht kritischen Feststellungen (n):

- Ursachenanalyse durchführen, um die Defizite eindeutig zu identifizieren.
- Auswirkungen auf bereits berichtete Ergebnisse prüfen;
- Werden **nicht kritische Feststellungen** ignoriert, können **ergebnisrelevante Probleme** die Folge sein.

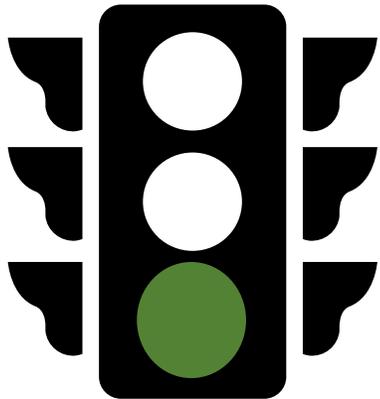
# Darstellung + Bewertung der Ergebnisse



## Anmerkungen (a):

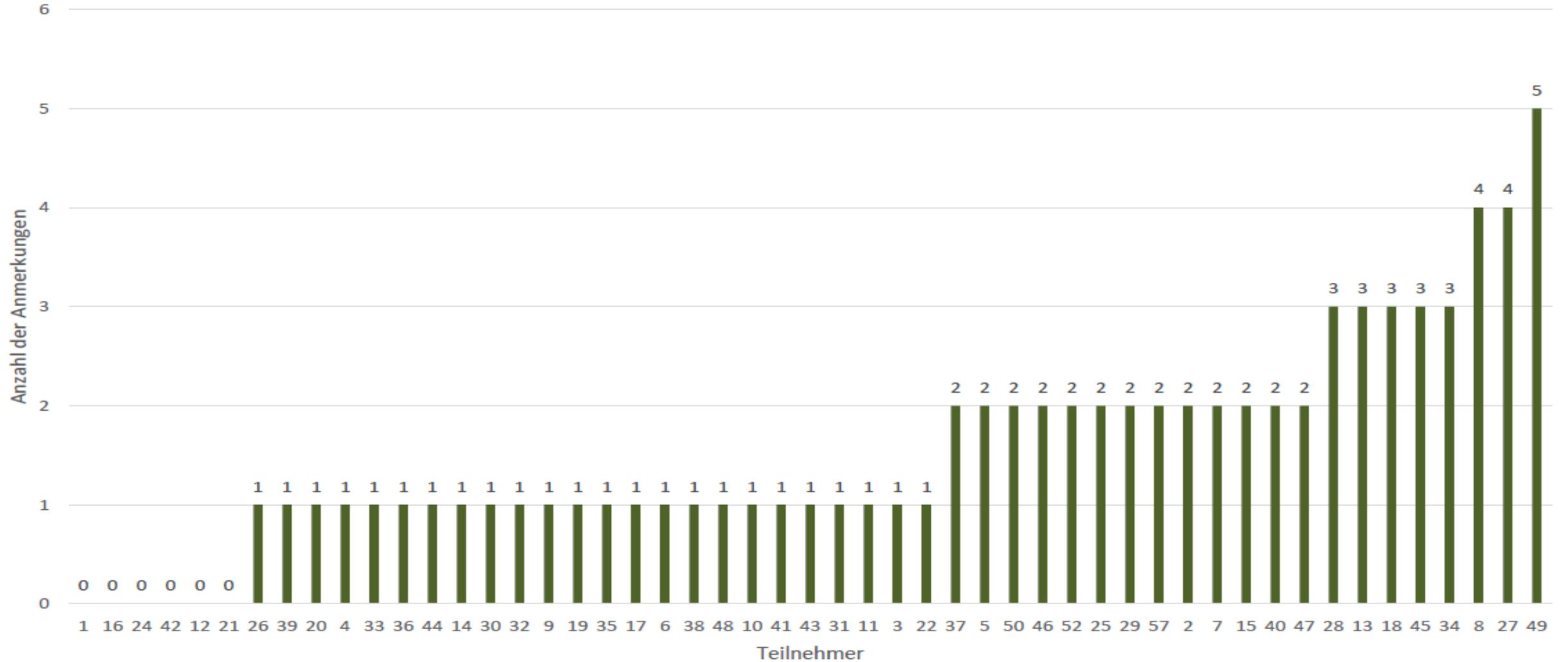
Bei den Anmerkungen handelt sich um nicht im fachlichen Regelwerk und Normen verankerte Problemstellungen, die mit nicht kritischen Feststellungen verglichen werden können.

Sie haben Hinweischarakter und dienen der Verbesserung und Vermeidung von Fehlern. Deshalb sollte ihnen ausreichend Beachtung beigemessen werden.



# Anmerkungen pro Teilnehmer

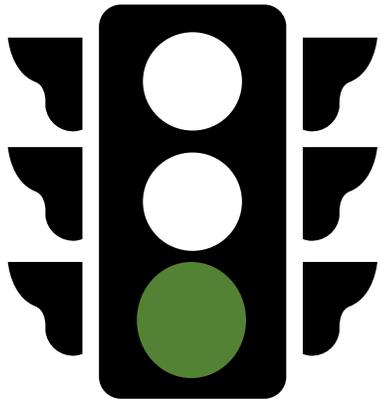
Feststellung a-Anmerkung



# Darstellung + Bewertung der Ergebnisse



**Untersuchungsstellen sollten bei Anmerkungen (a):**

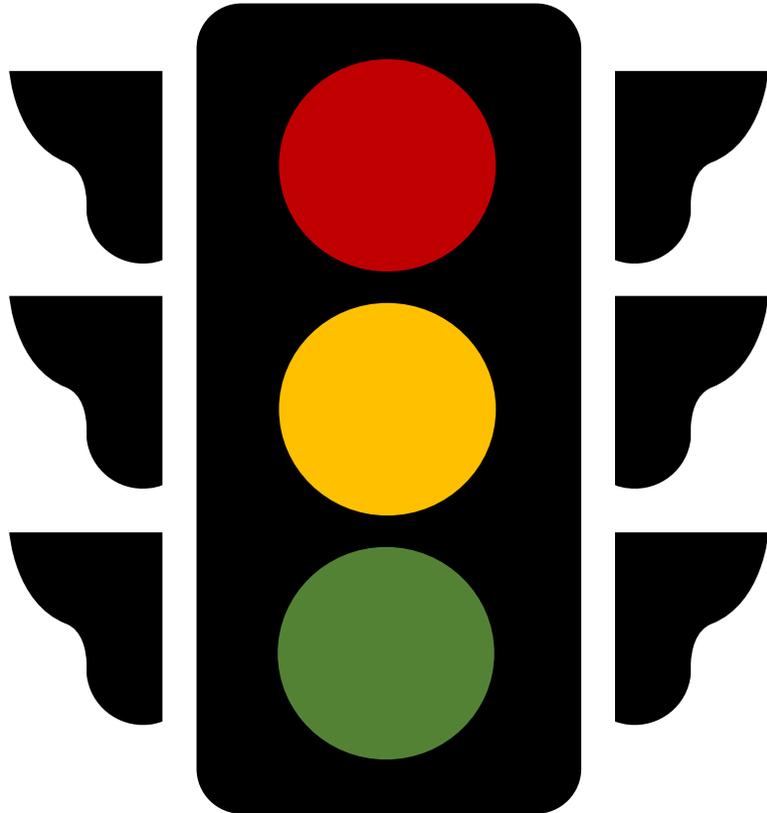


- Sachverhalte prüfen
- Chancen und Risiken abwägen
- Chancen Nutzen – Risiken vermeiden!

## Anmerkungen



# Feststellungen – Bewertung



**589** kritische Feststellungen

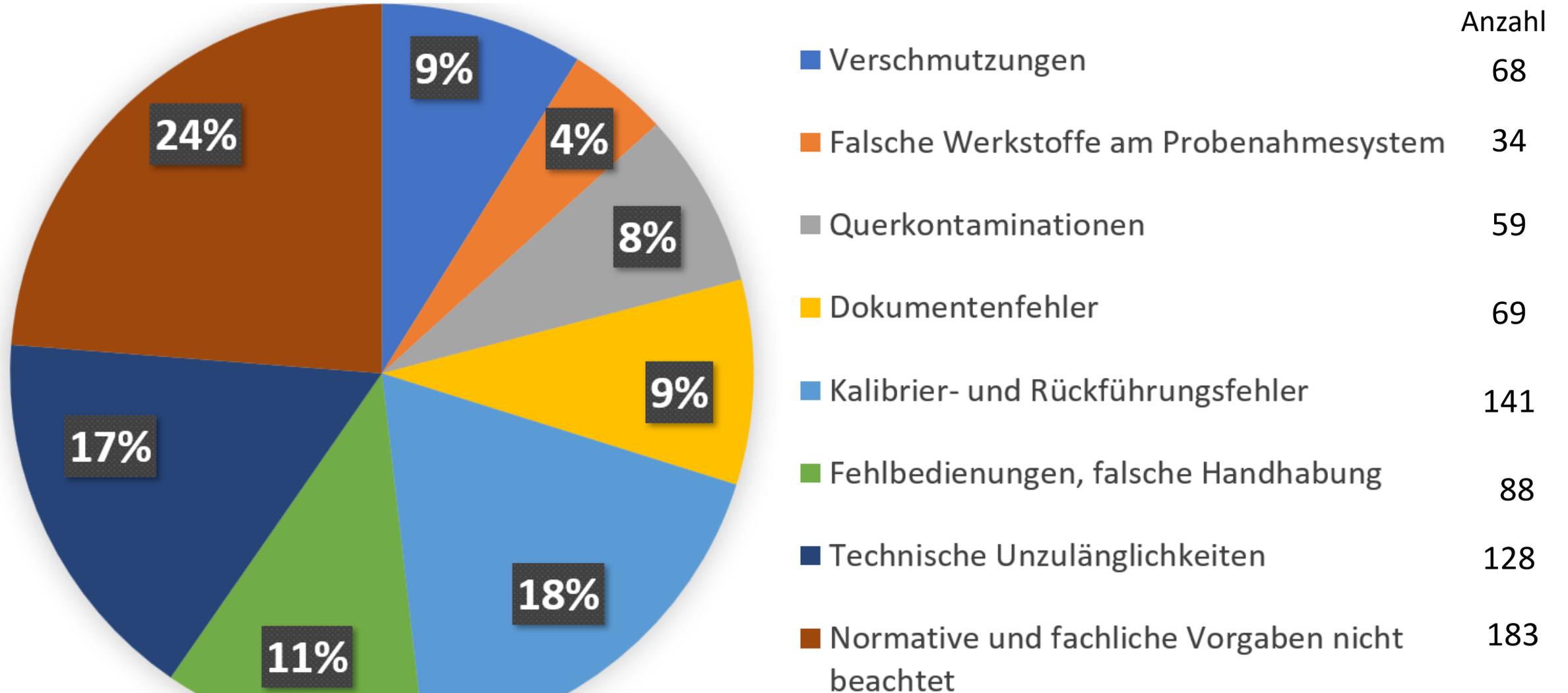
**103** nicht kritische Feststellungen

**78** Anmerkungen

---

**770 Feststellungen insgesamt**

# Prozentuale Verteilung der Feststellungen



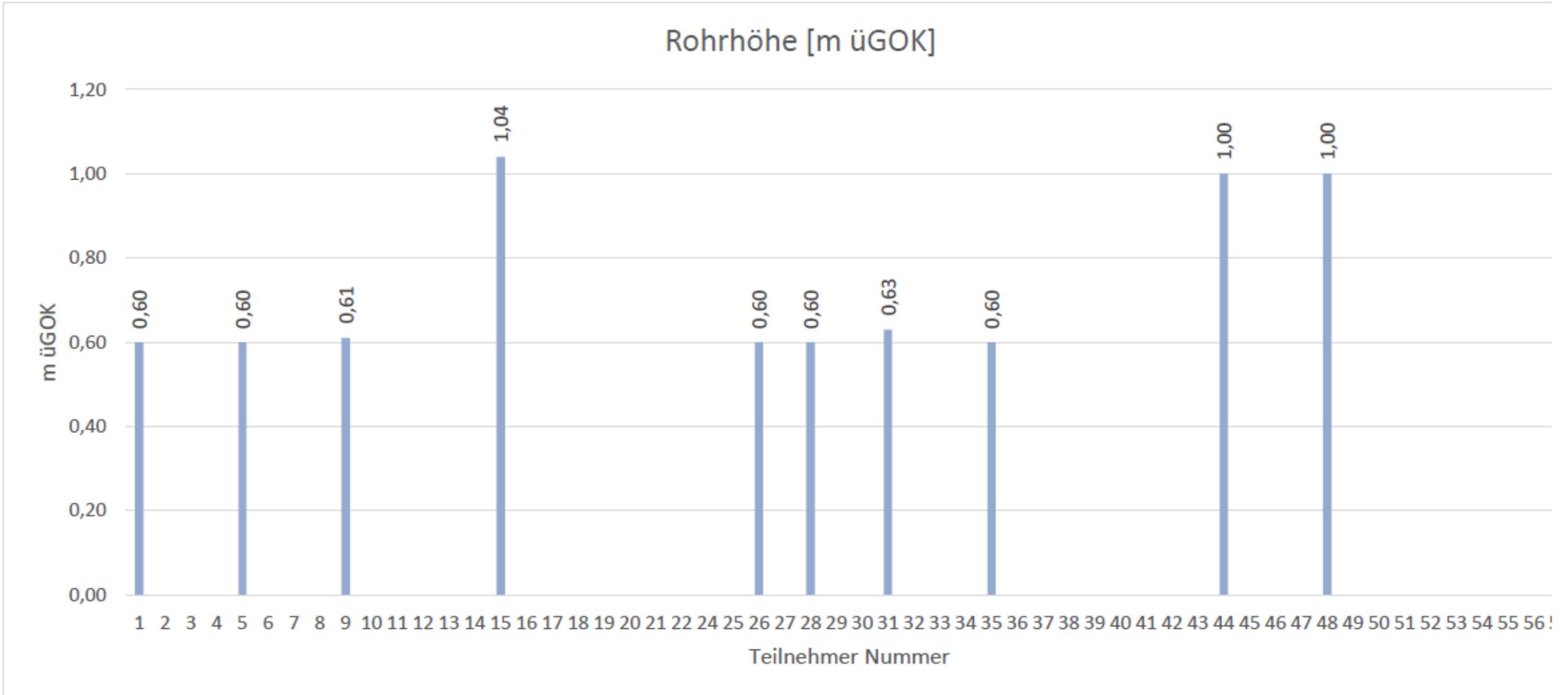
# Bewertung der Ermittlung von Rohrhöhen



## **LfU Merkblatt M 3.8/6:2023**

- Bei Diskrepanzen zwischen Ausbauplan und tatsächlicher Rohrhöhe über Geländeoberkante ist der gesamte Ausbauplan anzuzweifeln!
- Schwerwiegende Folgen für den Probenahmeplan!
- Information und Abstimmung mit AG erforderlich!

# Protokollierte Rohrhöhen über GOK



# Lotung der Ausbautiefe der Messstelle



**LfU Merkblatt M 3.8/6:2023**



➤ Messstellenpass

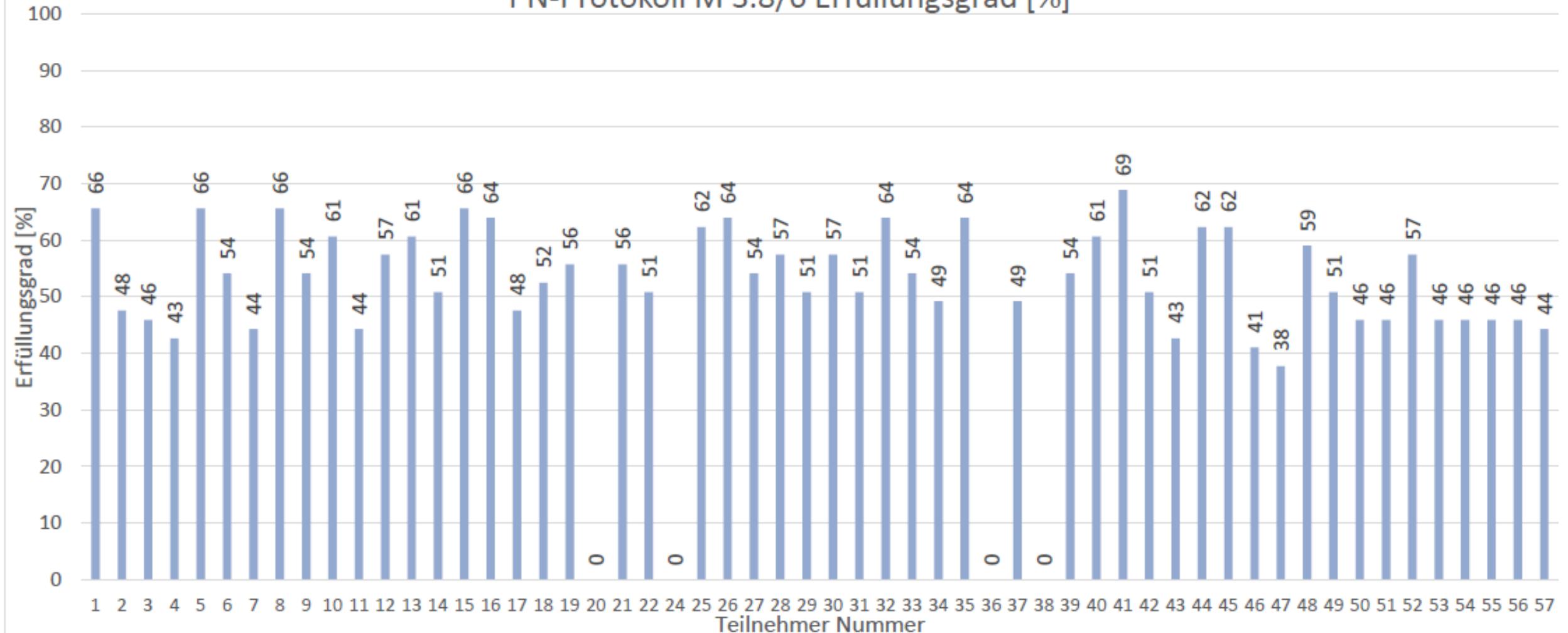
- Ausbauplan wurde modifiziert, um zu prüfen, ob die Teilnehmer das abzupumpende Volumen richtig berechnen.
- Originaltiefe der Messstelle 50 m

# Zusammenfassung Ergebnisse der Tiefen-Lotung

- 39 Teilnehmer loteten Tiefe um 49,3 m uROK
- 2 Teilnehmer loteten Tiefe > 51 m uROK
- 10 Teilnehmer loteten Tiefe der Messstelle nicht

# Bewertung der Probenahmedokumentation

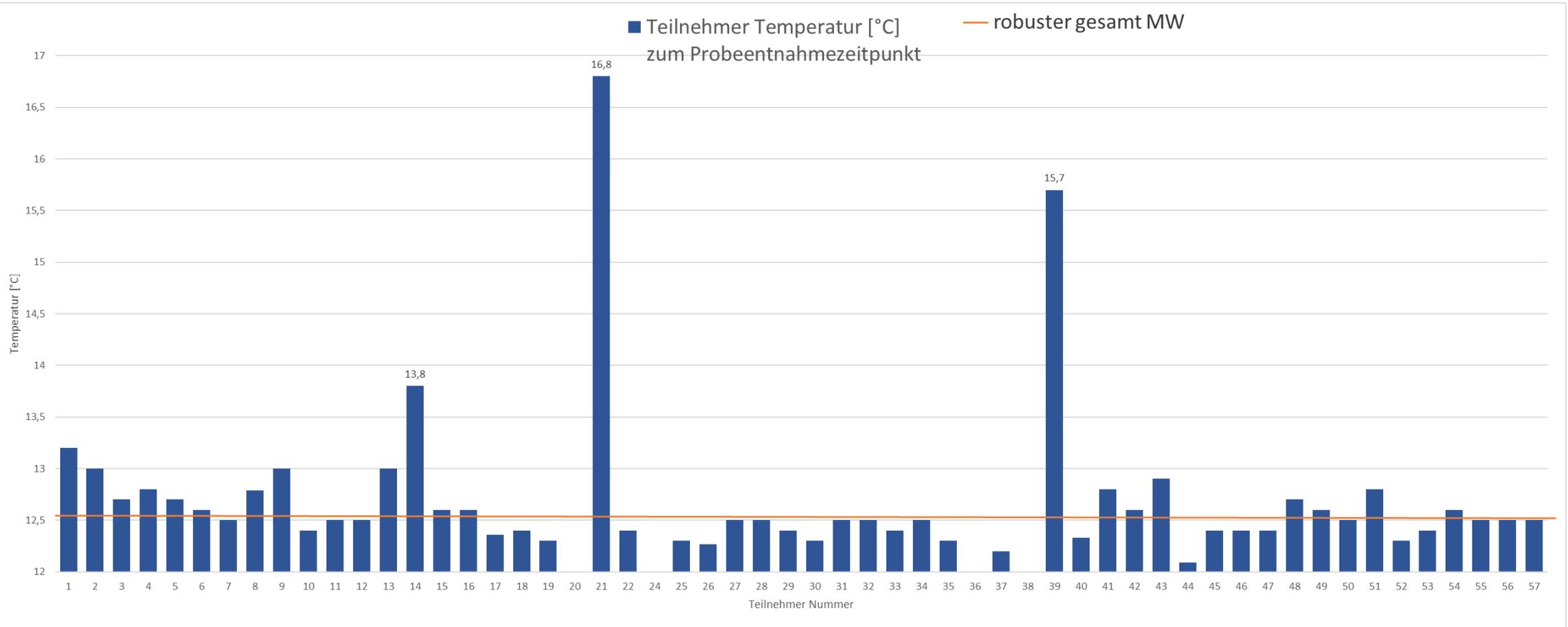
PN-Protokoll M 3.8/6 Erfüllungsgrad [%]



# Auswertung der Messergebnisse

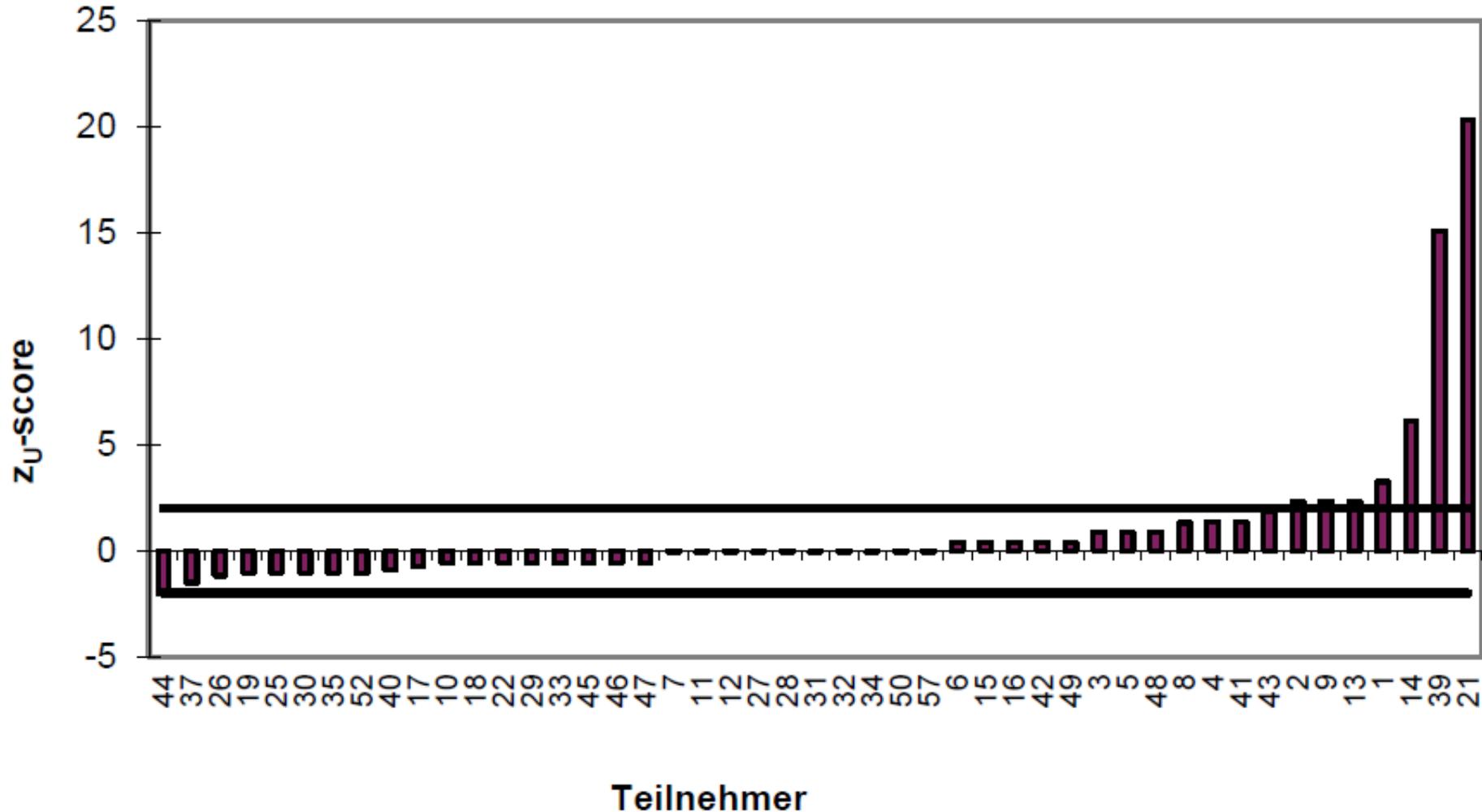
- **DIN 38402 A 45:2014** „Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien“
- QM-Methode/Hampel-Schätzer zur Ermittlung der Vergleichsstandardabweichung bzw. des robusten Mittelwertes
- $z_U$ -Scores zur Bewertung der Ergebnisse der Teilnehmer
- **EXCEL-Makro A-45 v4.05**, validiert  
(Quelle: AQS Baden-Württemberg am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart)
- $z_u \leq |2,0| \rightarrow$  Untersuchungsparameter „erfolgreich“ bestimmt

# Ergebnisse Temperatur



# Ergebnisse $z_u > |2,0|$ Temperatur

Temperatur - °C

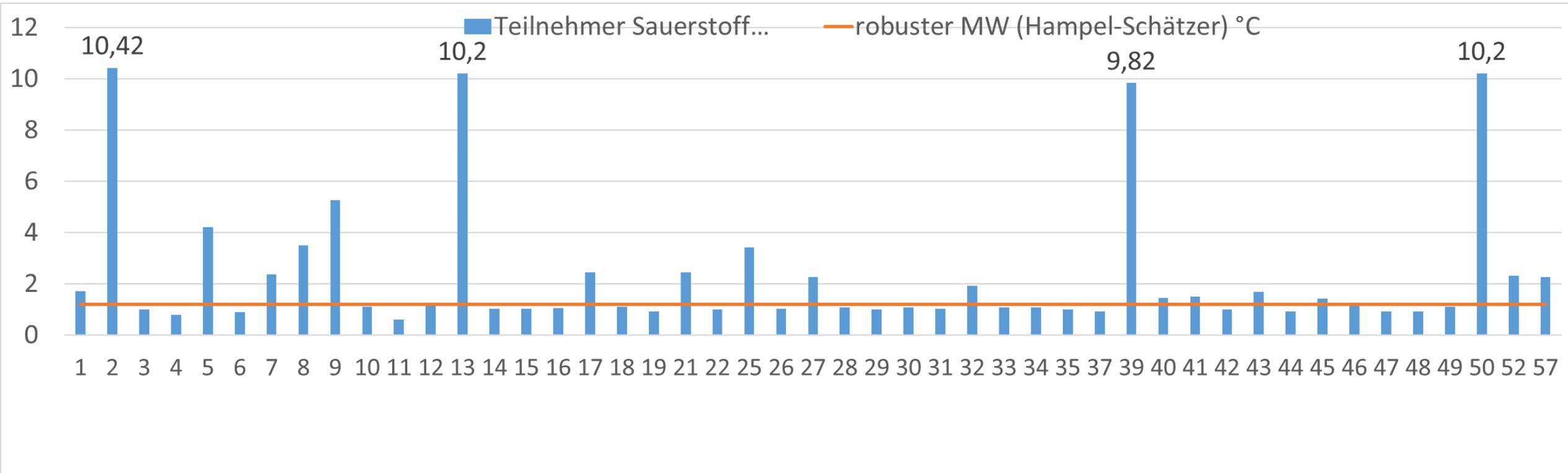


Teilnehmer	Z <sub>U</sub> >  2,0
	Temperatur
1	3,7
2	2,7
9	2,7
13	2,7
14	7
21	23,1
39	17,2
43	2,1
44	-2,2

# Feststellungen bei Temperatur $z_u > |2,0|$

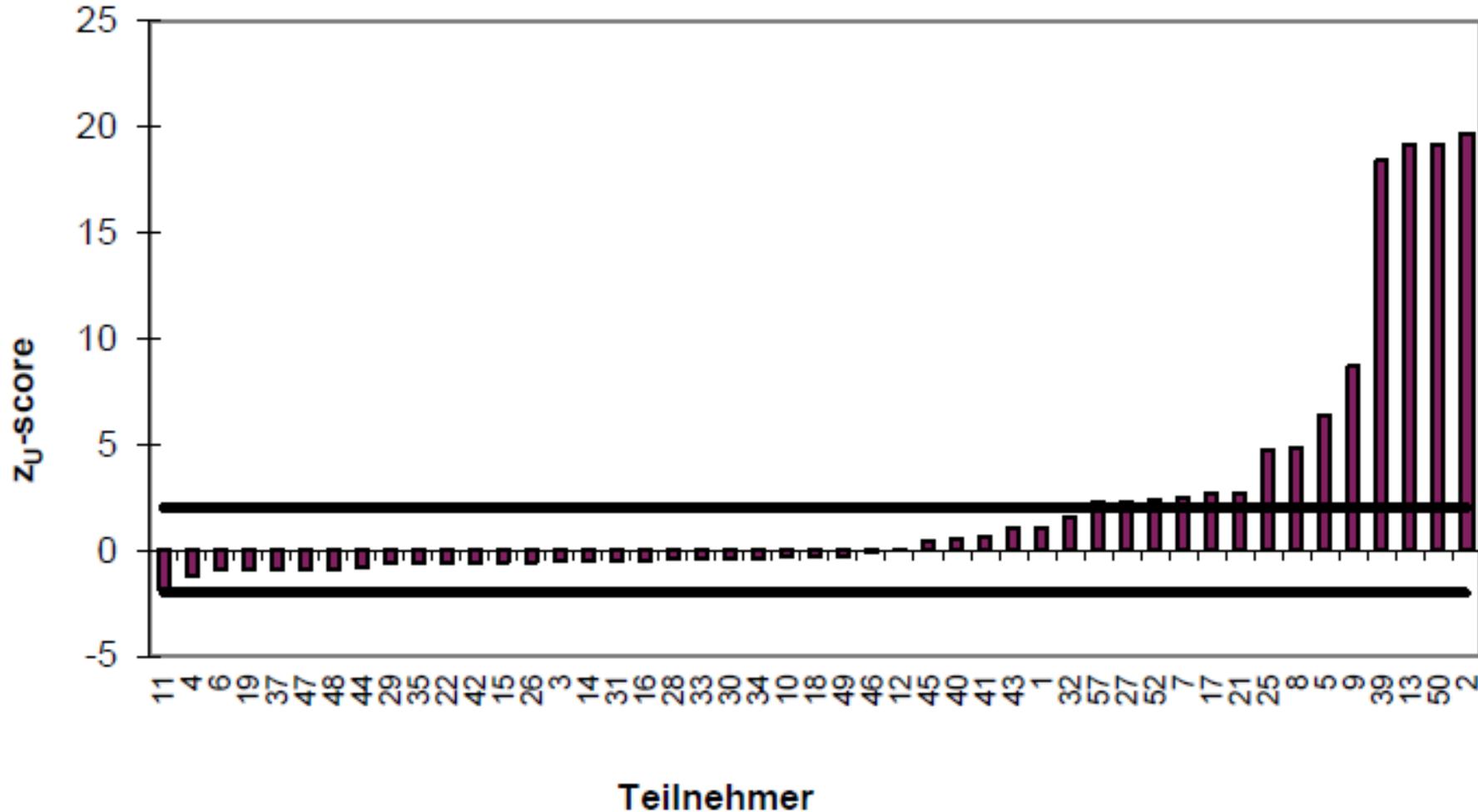
Teilnehmer Nummer	1	2	9	13	14	21	39	44
k Der Bypassschlauch dient bis zur Probenahme als Zuleitung zur Durchlaufmesszelle.					1			
k Die Durchlaufmesszelle ist nicht gegen Umgebungsluft abgeschlossen.			1	1				
k Die Durchlaufmesszelle steht unter Druck.						1		
k Die Förderrate der Pumpe wird auch über Ventil nicht druckfrei geregelt.	1							
k Die Prüfung der Vor-Ort-Messgeräte erfolgt am Vortag der Probenahme.				1				
k Die Temperaturreckführung ist nicht rückverfolgbar.							1	
k Die Temperaturreckführung wird ohne kalibriertes Thermometer durchgeführt oder sie fehlt gänzlich.	1		1					1
k Es werden die Vor-Ort-Parameter-Prüfungen nicht tendenzindizierend ausgewertet.				1				1
k Es werden nicht alle Vor-Ort-Parameter-Prüfwerte tendenzindizierend ausgewertet.	1						1	
k Es wurde bereits gepumpt, obwohl die Messgeräte noch nicht aufgebaut und in Funktion waren.				1				
k In der Durchlaufmesszelle entstehen Luftblasen.							1	
k In der Durchlaufmesszelle stehen die Elektroden auf dem Boden auf.				1				
a Die Elektroden werden ständig umgesteckt.				1				

# Ergebnisse Sauerstoff mg/l



# Ergebnisse $z_u > |2,0|$ Sauerstoff

## Sauerstoff

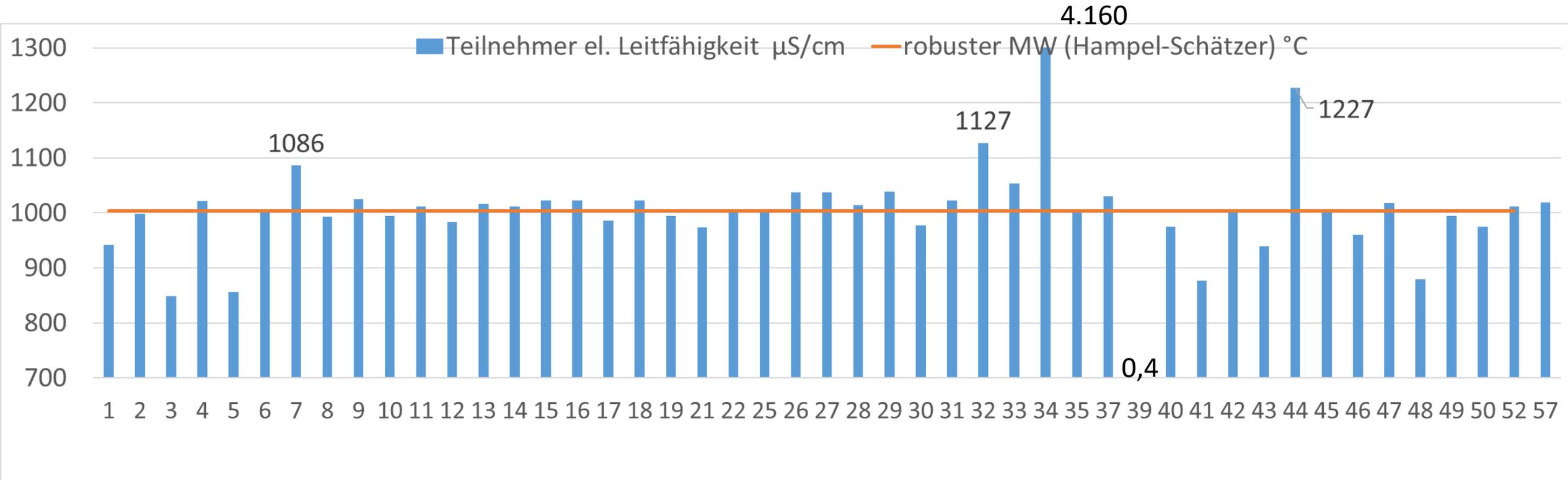


Teilnehmer	Z <sub>U</sub> >  2,0
	Sauerstoff
2	19,6
5	6,4
7	2,4
8	4,8
9	8,6
13	19,2
17	2,6
21	2,6
25	4,7
39	18,4
50	19,2
52	2,3
57	2,2

# Feststellungen bei Sauerstoff $z_u > |2,0|$

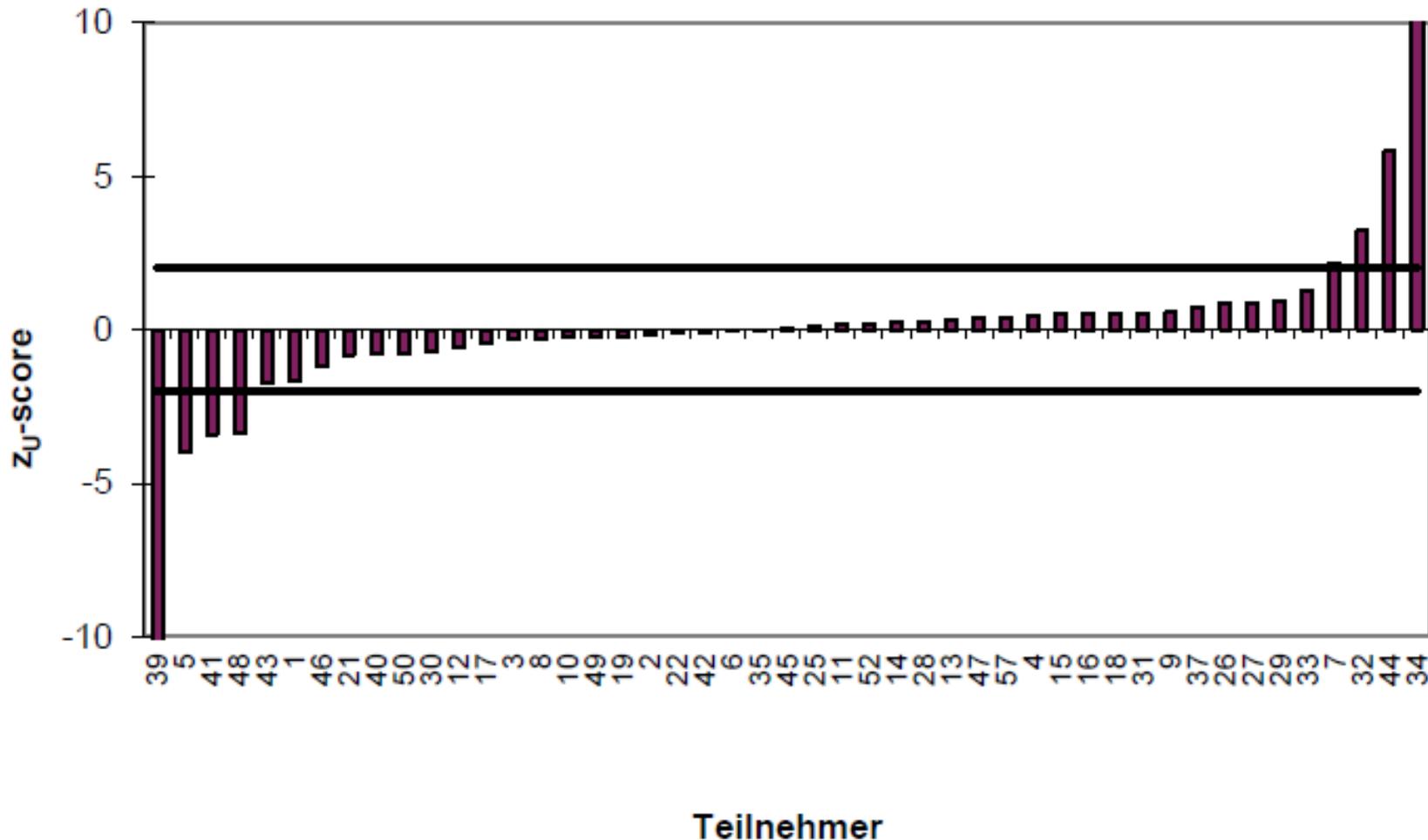
Teilnehmer Nummer	2	7	8	9	13	17	21	25	39	50	52
k Die Durchlaufmesszelle ist nicht gegen Umgebungsluft abgeschlossen.				1	1					1	
k Die Durchlaufmesszelle läuft über.											1
k Die Durchlaufmesszelle steht unter Druck.							1				
k Die Prüfung der Vor-Ort-Messgeräte erfolgt am Vortag der Probenahme.		1	1		1						
k Es wurde bereits gepumpt, obwohl die Messgeräte noch nicht aufgebaut und in Funktion waren.					1						
k In der Durchlaufmesszelle entstehen Luftblasen.								1	1		
k In der Durchlaufmesszelle stehen die Elektroden auf dem Boden auf.					1						
k In der Zuleitung zur Durchlaufmesszelle stehen permanent Luftblasen.										1	
n Das Probenahmesystem ist undicht.			1								
n Der Sauerstoffgehalt wird nur 1x dokumentiert.	1							1			
a An der Durchlaufmesszelle befindet sich ein Probenahmebypass.											
a Die Elektroden werden ständig umgesteckt.					1						

# Ergebnisse elektr. Leitfähigkeit $\mu\text{S}/\text{cm}$



# Ergebnisse $z_u > |2,0|$ Leitfähigkeit

elektr. Leitfähigkeit

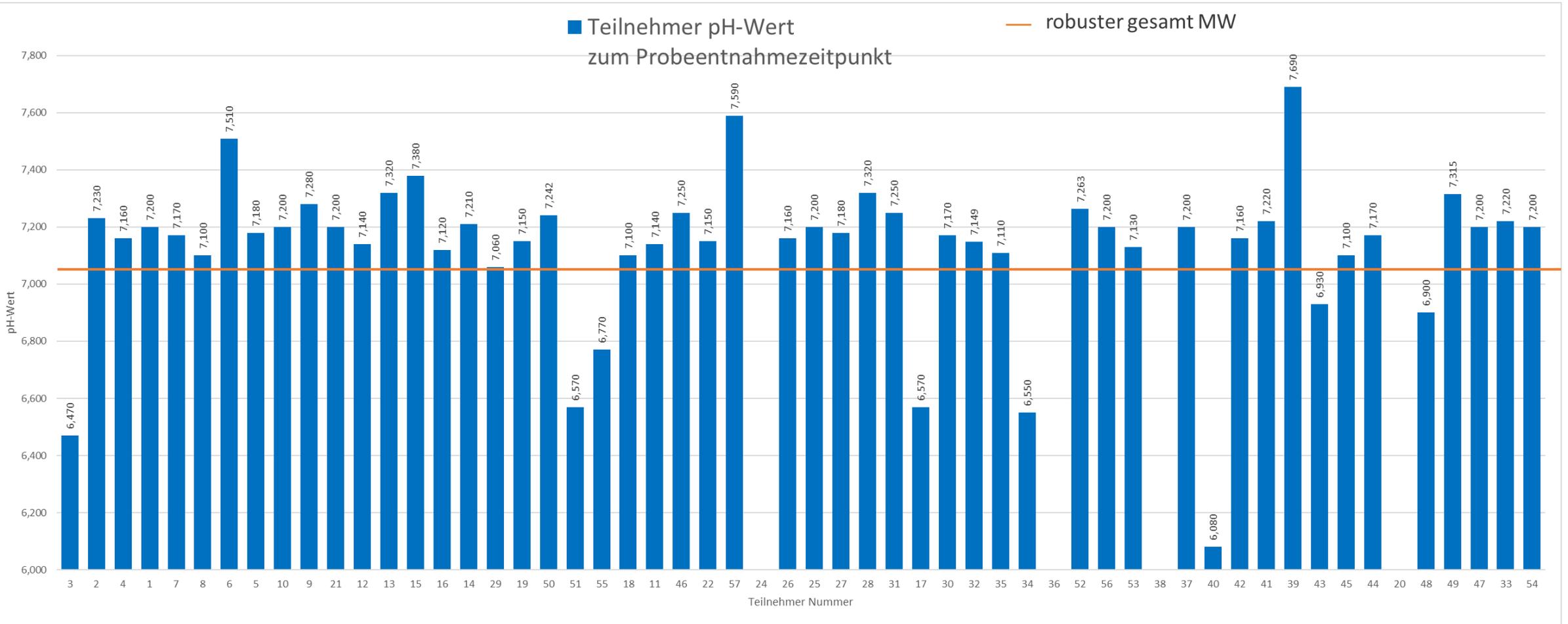


Teilnehmer	Z <sub>u</sub> >  2,0
	elektr. Leitfähigkeit
5	-4
7	2,1
32	3,2
34	82,1
39	-27,1
41	-3,4
44	5,8
48	-3,4

# Feststellungen elektr. Leitfähigkeit bei $z_u > |2,0|$

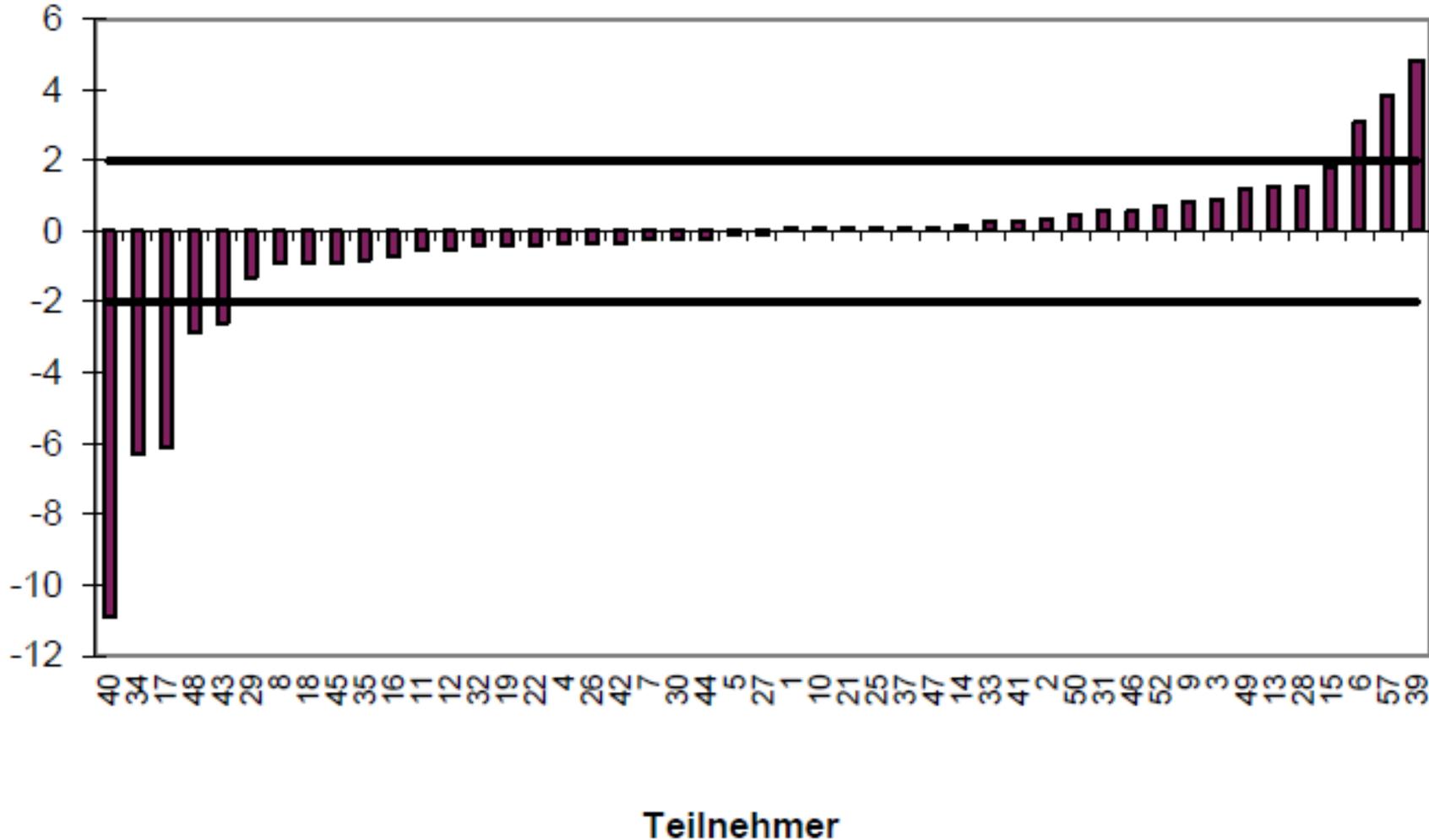
Teilnehmer Nummer	5	7	32	34	39	41	44	48
k Das Redoxpotential wird mit der pH-Elektrode gemessen.		1						
k Die Durchlaufmesszelle läuft über.				1				1
k Die Prüflösungen sind nicht mit Öffnungs-/ bzw. Haltbarkeitsdatum beschriftet.		1	1					
k Die Prüfung der Vor-Ort-Messgeräte erfolgt am Vortag der Probenahme.	1	1						
k Die Rückführung der Referenzlösungen ist nicht nachvollziehbar.				1				1
k Die Temperaturreückführung ist nicht rückverfolgbar.					1	1		
k Es fehlt eine Regelung zur Haltbarkeit der Kontrolllösungen.		1	1				1	
k Es können nur 13,3 l/min gefördert werden, da sonst die Durchlaufmesszelle im Hauptstrom überläuft.				1				
k Es wandern Luftblasen im Ableit- und Messzellenschlauch.	1							
k Es werden die Vor-Ort-Parameter-Prüfungen nicht tendenzindizierend ausgewertet.	1					1	1	
k Es werden nicht alle Vor-Ort-Parameter-Prüfwerte tendenzindizierend ausgewertet.					1			
k Es wird vom Probennehmer nicht bemerkt, dass das Leitfähigkeitsmessgerät dekalibriert .					1			
k Es wurden keine Puffer- und Prüflösungen mitgenommen.	1							
k In der Durchlaufmesszelle entstehen Luftblasen.					1	1		
n Das Probenahmesystem ist undicht.				1				
n Es fehlt die Prüferlösung für die el. Leitfähigkeit.		1						

# Ergebnisse pH - Wert



# Ergebnisse $Z_u$ -Score pH-Wert

pH-Wert

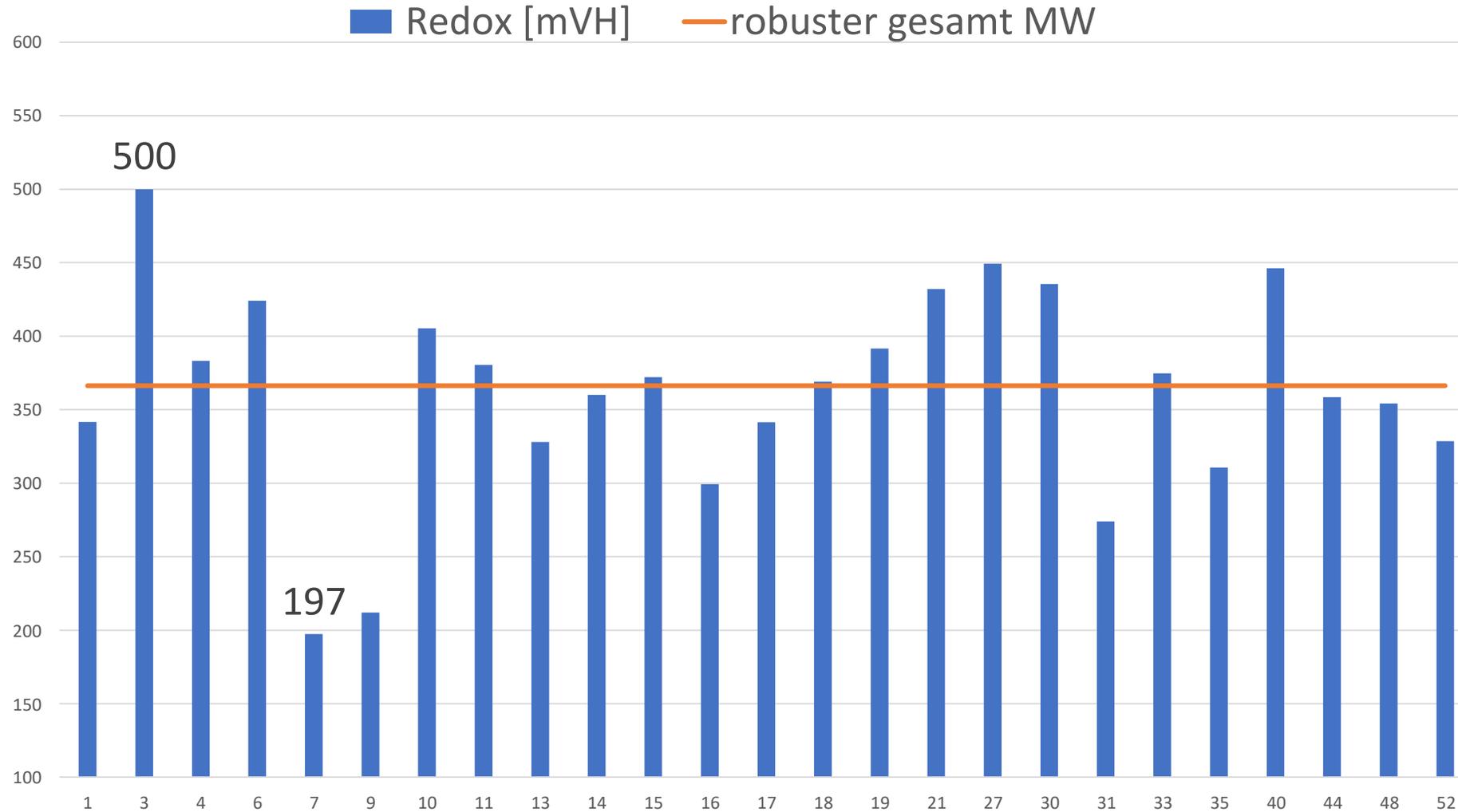


Teilnehmer	Z <sub>u</sub> > 12,01
	pH
6	3,1
17	-6,1
39	4,58
40	-10,9
43	-2,6
48	-2,9
57	3,8

# Feststellungen bei pH - Z<sub>u</sub>-Score > | 2 |

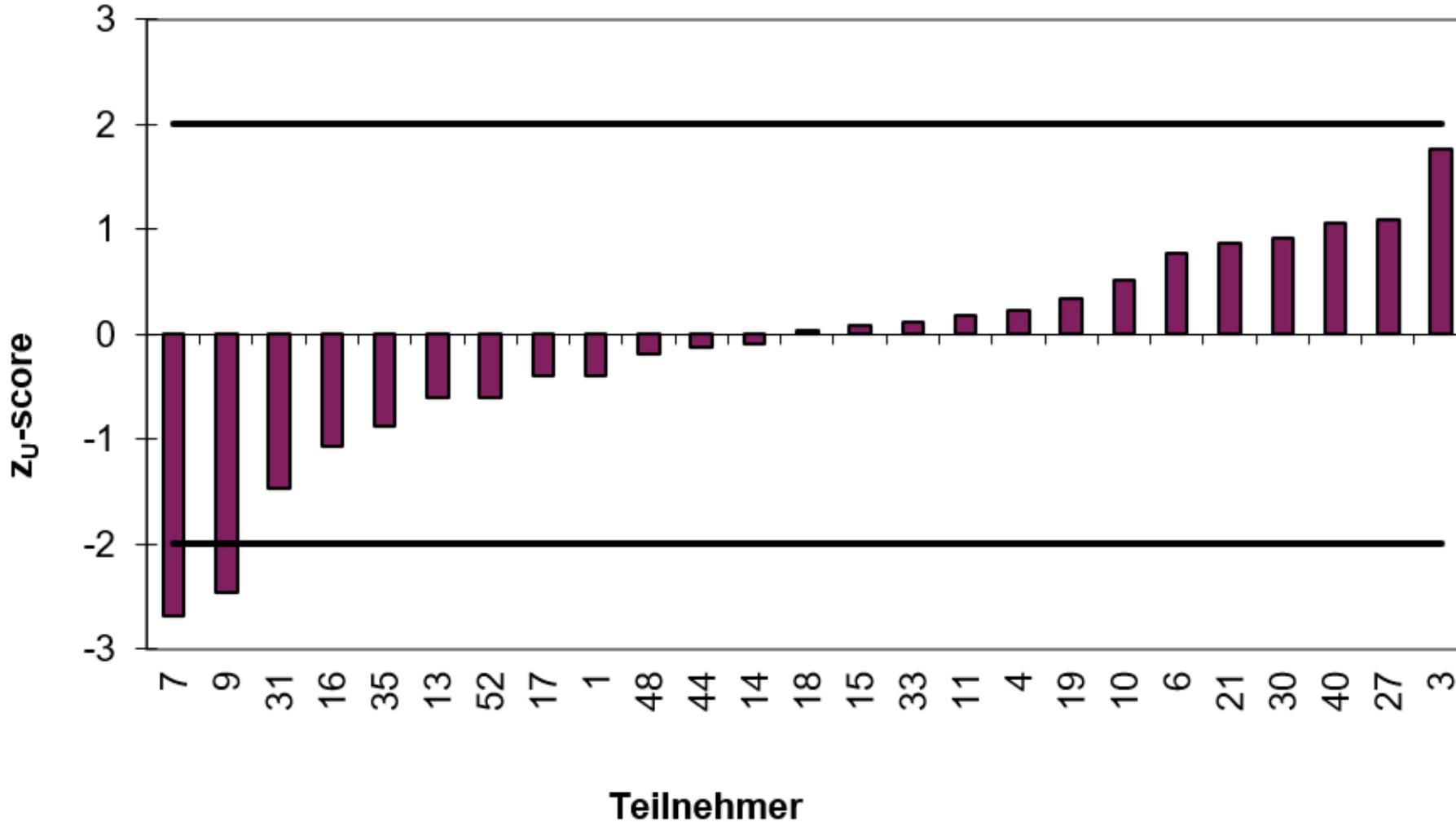
Teilnehmer Nummer	6	17	39	40	43	48	57
k Bei Sauerstoff wird nur die Steilheit tendenzindizierend dargestellt.					1		
k Der Bypassschlauch dient bis zur Probenahme als Zuleitung zur Durchlaufmesszelle.					1		
k Die Durchlaufmesszelle ist nicht gegen Umgebungsluft abgeschlossen.				1	1	1	
k Die Durchlaufmesszelle läuft über.						1	
k Die Durchlaufmesszelle steht unter Druck.							1
k Es werden die Vor-Ort-Parameter-Prüfungen nicht tendenzindizierend ausgewertet.				1			
k Es werden nicht alle Vor-Ort-Parameter-Prüfwerte tendenzindizierend ausgewertet.	1		1				
k In der Durchlaufmesszelle entstehen Luftblasen.	1		1				
k In der Zuleitung zur Durchlaufmesszelle stehen permanent Luftblasen.					1		
n Das Probenahmesystem ist undicht.	1						1
a An der Durchlaufmesszelle befindet sich ein Probenahmebypass.							1

# Ergebnisse Redoxpotential



# Ergebnisse $z_u > |2,0|$ Redoxpotential

## Redox



Teilnehmer	$Z_u >  2,0 $
	Redox
7	-2,7
9	-2,5

# Feststellungen bei Redoxpotential $z_u > |2,0|$

Teilnehmer Nummer	7	9
k Das Redoxpotential wird mit der pH-Elektrode gemessen.	1	
k Die Durchlaufmesszelle ist nicht gegen Umgebungsluft abgeschlossen.		1
k Die Prüfung der Vor-Ort-Messgeräte erfolgt am Vortag der Probenahme.	1	
k Es fehlt eine Regelung zur Haltbarkeit der Kontrolllösungen.	1	1

# Ergebnisse $z_u > |2,0|$ Anionen

- Dean-Dixon Test – Chlorid:  
„Minimalwert Teilnehmer 35 → Ausreißer“  
„Maximalwert Teilnehmer 44 → kein Ausreißer „



- Teilnehmer Nr. 30, 32 und 35 an demselben Tag  
**Indiz für keine maßgebliche Beeinflussung durch die Probenahme**



- Leitfähigkeit zeigte keine relevante Abweichung zu den Vortagen



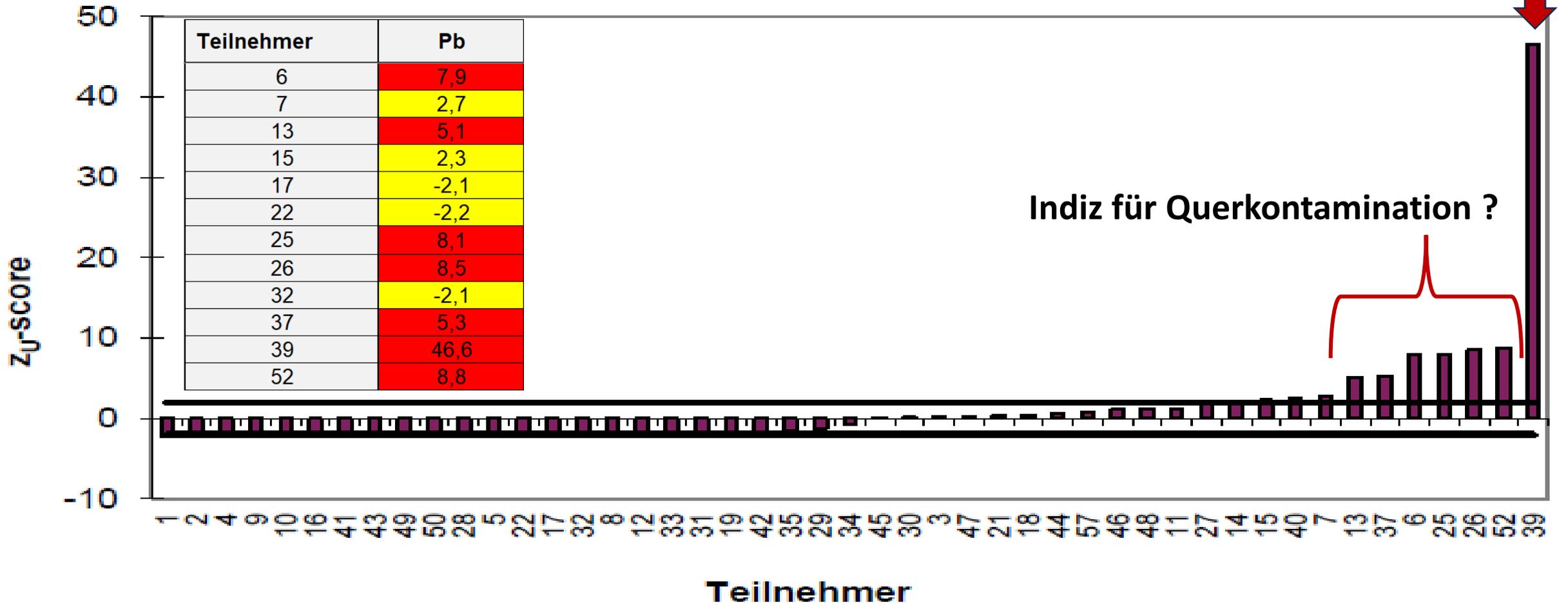
**Ursachen aus dem analytischen Bereich für Sollwert-Abweichung nicht auszuschließen**

Teilnehmer	> 2 $Z_u$ -Score-Einheiten		
	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
4		-2,3	
6		-2,1	
7		-2,2	
14			-2,3
16			-2,2
30	-5,8		-2,3
32	-3,4	2,1	
35	-6,4		
44	3,1		
45	2,3		
46	-2,2		-2,4

# Ergebnisse Blei- $z_u > |2,0|$

## Blei

Indikator für Querkontamination ?



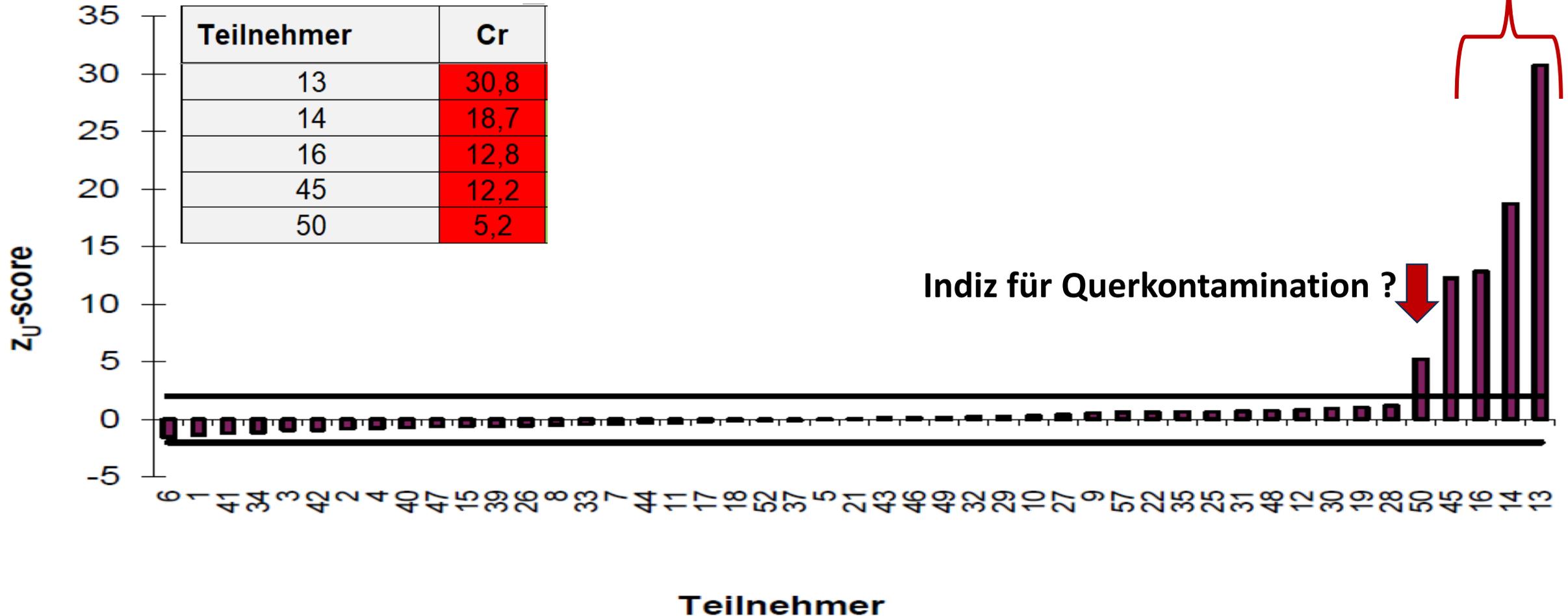
# Feststellungen bei Blei- $z_u > +2$

Teilnehmer Nummer	6	7	13	15	25	26	37	39	52
k An den Steigrohren befinden sich Klebebandreste.									1
k An der Pumpe befindet sich ein Gummikabel. Es ist wegen möglicher Querkontaminationen nicht geeignet.							1		
k Bei Probenahme wird der Bypass reguliert, aus- und angestellt.	1		1			1			
k Das Bypassrohr ist oxydiert, hat Patina und ist durch Abflammen porös.									1
k Der Bypass wurde nicht mehrminütig gespült.		1	1						1
k Der Bypassschlauch/das Bypassrohr wurden außen nicht gereinigt.							1		1
k Die Spritze wurde aus einem Zwischengefäß aufgezogen.			1			1			
k Die Spritze wurde durch Ansaugen aus dem Bypass mit Blasenbildung									1
k Die Steigrohre sind außen verschmutzt.		1							1
k Die Steigrohre sind verockert.									1
k Es erfolgt keine Blindwertüberwachung der Probenahmetechnik.	1		1						
k Es wurde auf die Filteröffnungen gefasst.					1	1	1		
k Im Bypass sind Messingteile verbaut.	1			1			1	1	

# Ergebnisse Chrom- $z_u > |2,0|$

## Chrom

Indikator für Querkontamination ?



# Feststellungen bei Chrom- $z_u > +2$

Teilnehmer Nummer	13	14	16	45	50
k An den Steigrohren befinden sich Klebebandreste.		1			
k An der Pumpe befindet sich ein Übergangsstück aus Messing.		1			
k Bei Probenahme wird der Bypass reguliert, aus- und angestellt.	1			1	
k Das Stromaggregat steht in einem unabgedichtetem Blechschrank im Laderaum.				1	
k Der Bypass wurde mit Hanf abgedichtet.				1	
k Der Bypass wurde nicht mehrminütig gespült.	1			1	
k Der Bypassschlauch ist alt und verfärbt.		1			
k Der Bypassschlauch/das Bypassrohr wurden außen nicht gereinigt.					1
k Der Filter wurde mit einer Öffnung auf den Tisch gelegt.				1	
k Die Filter wurden nicht ausreichend gespült.	1				
k Die Filter wurden nicht gespült.		1		1	
k Die Spritze wurde aus einem Zwischengefäß aufgezogen.	1				1
k Es erfolgt keine Blindwertüberwachung der Probenahmetechnik.	1			1	1
k Es wurde auf die Filteröffnungen gefasst.		1			
k Im Bypass sind Messingteile verbaut.		1			
k In der Zuleitung zur Durchlaufmessaufstellung stehen permanent Luftblasen.					1

# Diskussion

Die erhobenen Daten legen einen **Zusammenhang** zwischen **Sollwert-Abweichungen** und **kritischen Feststellungen** nahe!

# Diskussion

## Mögliche Ursachen der Sollwert-Abweichungen

bei **Vor-Ort-Parametern**:

- technische Unzulänglichkeiten
- Kalibrier- und Rückführfehler
- Fehlbedienungen der Geräte

## Diskussion

- Bei **10 Teilnehmern** (Nr. 13, 14, 16, 19, 37, 39, 40, 45, 49, 57) liegen Indikatoren ( $z_u > +2$ ; Konzentration  $>$  Bestimmungsgrenze) für Querkontaminationen des Probenahmesystems mit Schwermetallen vor  
**mögliche Ursachen:**
  - Verschmutzungen
  - Querkontaminationen
  - Falsche Werkstoffe
- Bei Teilnehmern mit Schwermetall  $z_u > +2$  liegen **Indizien** für Querkontaminationen im System vor (mind. 6 Teilnehmer)

# Diskussion

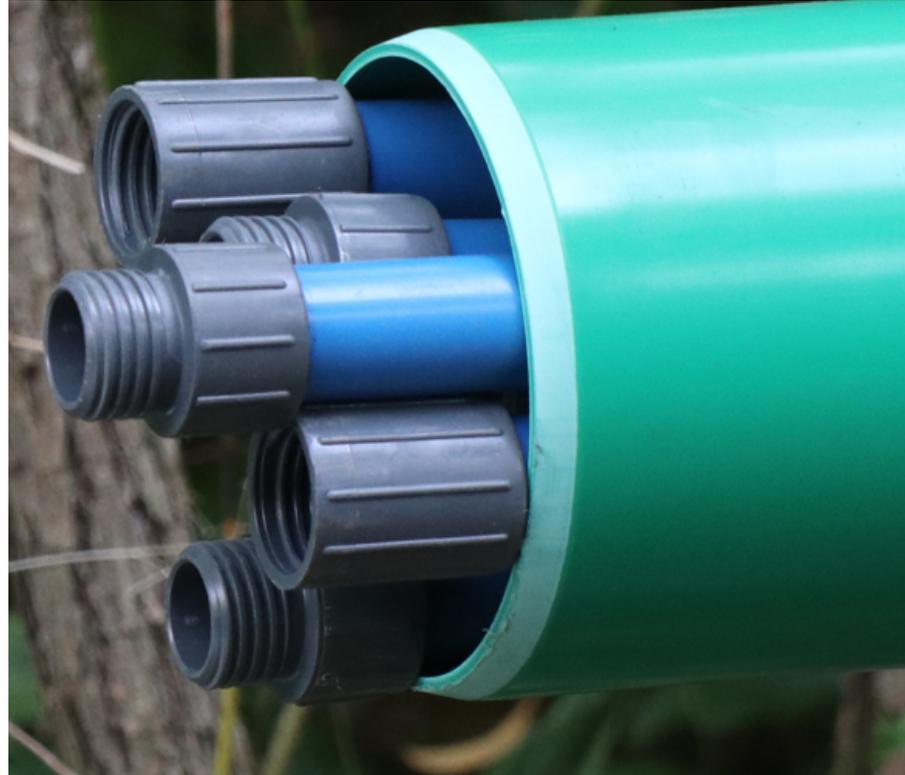
**Auffällig** für Chrom, Cobalt, Nickel und Mangan sowie Kupfer und Zink war, dass bei diesen Teilnehmern mit  $z_u > +2$

- häufiger Edelstahl und/oder Messing am Bypass verbaut war,
- der Bypass nicht mehrminütig gespült wurde,
- der Filter nicht gespült wurde,
- oder der Filter fehlerhaft gehandhabt wurde.

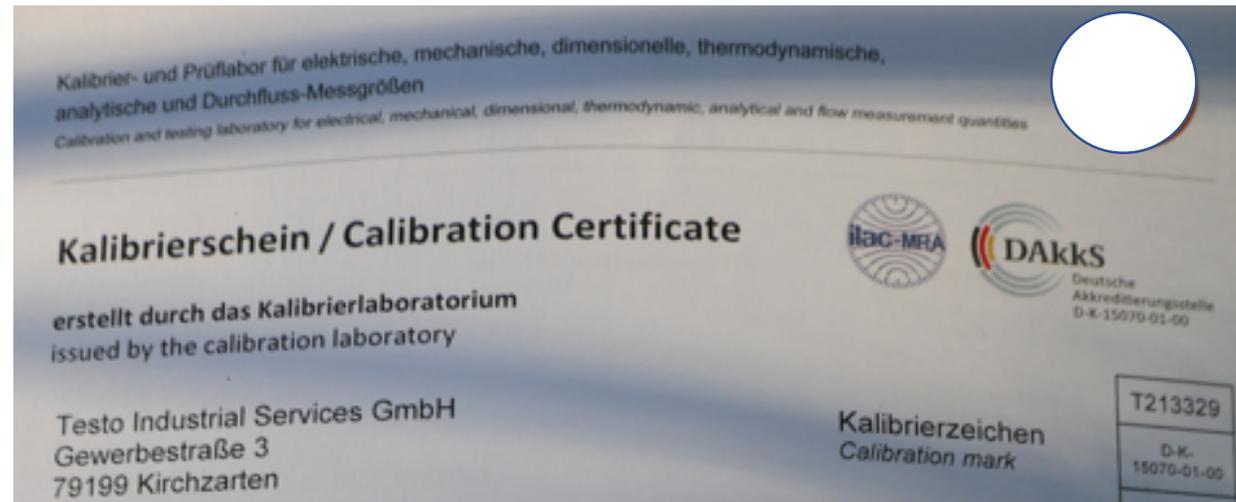
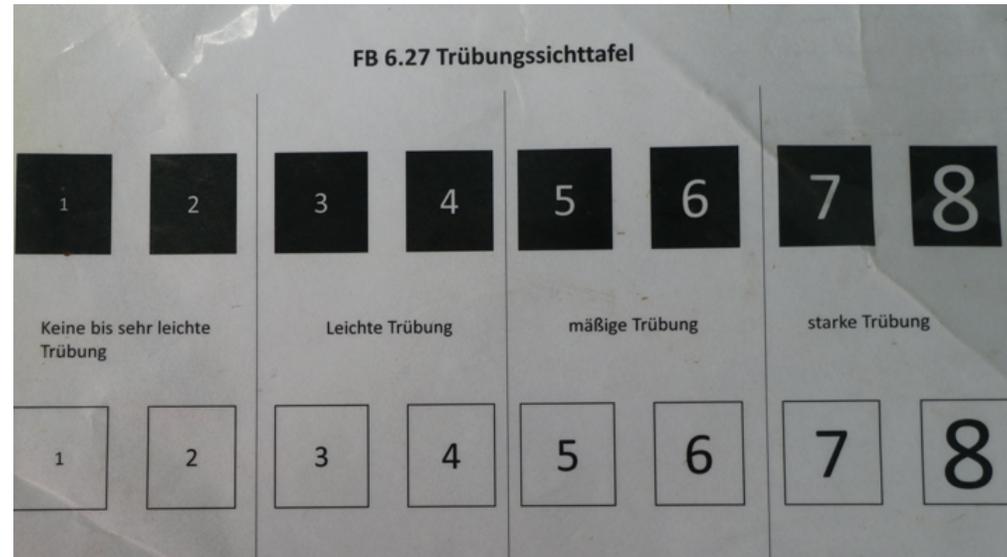
# Best Practices



# Best Practices



# Best Practices



**Landesamt  
für Umwelt**

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160  
86179 Augsburg  
Telefon: 0821 90 71-5113  
Felix.Geldsetzer@lfu.bayern.de

**PRO  UMWELT**

Alexandrinenstraße 7  
19055 Schwerin  
Telefon: 0385 53993 919  
INFO@PROUMWELT.net