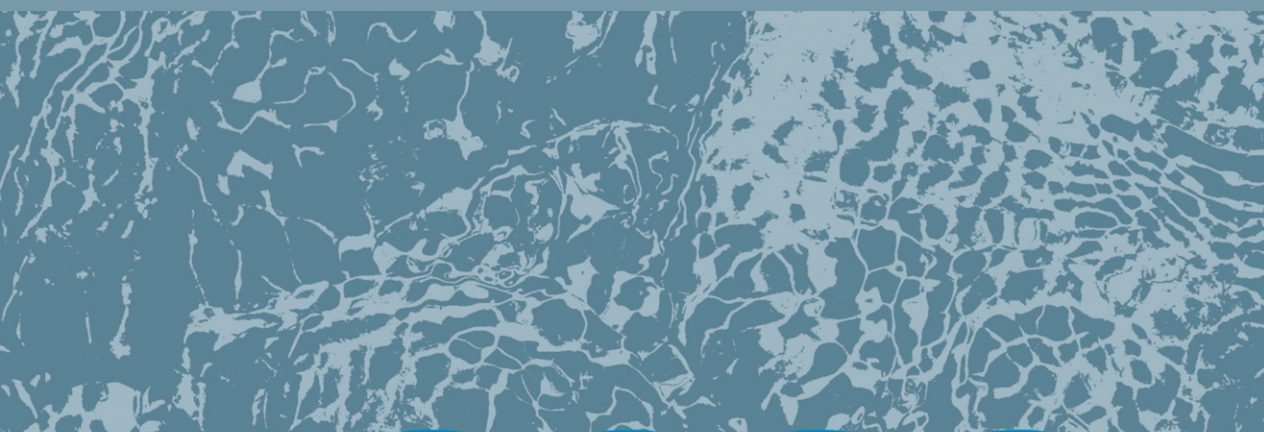




Grundwasserprobenahme Ringversuch des LfU Bayern 2024

Durchführung eines Ringversuchs für Untersuchungsstellen
mit Sitz in Bayern, die für Wasserprobenahmen
gemäß § 18 BBodSchG zugelassen sind



wasser





Grundwasserprobenahme Ringversuch des LfU Bayern 2024

Durchführung eines Ringversuchs für Untersuchungsstellen
mit Sitz in Bayern, die für Wasserprobenahmen
gemäß § 18 BBodSchG zugelassen sind

Impressum

Grundwasserprobenahme-Ringversuch des Bayerischen Landesamtes für Umwelt 2024

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de/

Konzept/Text:

Carmen Jaggi, Dr. Frank Küchler
PRO UMWELT C. Jaggi e.K.
Alexandrinestraße 7
19055 Schwerin

Redaktion:

LfU: Dr. Felix Geldsetzer, Matthias Heinzl

Bildnachweis:

Dr. Frank Küchler

Stand:

März 2025

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die publizistische Verwertung der Veröffentlichung – auch von Teilen – wird jedoch ausdrücklich begrüßt. Bitte nehmen Sie Kontakt mit dem Herausgeber auf, der Sie – wenn möglich – mit digitalen Daten der Inhalte und bei der Beschaffung der Wiedergaberechte unterstützt.

Diese Publikation wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 12 22 20 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

1	Gegenstand und Ziele des Ringversuchs	10
2	Gesamtproblematik	10
3	Bisherige Ringversuche des LfU	11
4	Voraussetzungen des Ringversuchs	12
5	Planung, Aufgabenstellung und Durchführung	12
5.1	Planung	12
5.2	Aufgabenstellung für die Teilnehmer und Vorgaben	13
5.3	Ablauf	14
5.4	Dokumentation von Ergebnissen	16
5.5	Einstufung von Feststellungen bei der Begutachtung	17
5.6	Laboranalytische Untersuchungen	17
5.7	Methodik der Auswertung	19
6	Ergebnisse der Begutachtungen	20
6.1	Übersicht der Feststellungen und deren Einstufung	20
6.2	Kritische Feststellungen	21
6.3	Nicht kritische Feststellungen	31
6.4	Anmerkungen der Auditoren	32
6.5	Teilnehmerbezogene Anzahlen der Feststellungen	34
6.6	Zusammenfassung der Feststellungen in Kategorien	41
6.7	Inhaltliche Bewertung der Probenahmeprotolle	56
6.7.1	Erfüllung der Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025:2018	56
6.7.2	Erfüllung der Anforderungen des LfU-Merkblattes Nr. 3.8/6	58
6.8	Bewertung der geloteten Ruhewasserspiegel	61
6.9	Bewertung der protokollierten Rohrhöhen	63
6.10	Bewertung der Lotung der Tiefe der Grundwassermessstelle	65
6.11	Bewertung der Prüfung des Grundwasserwiederanstieges	67
7	Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen und Laboranalysen	68
7.1	Physikalisch-chemische Vor-Ort-Parameter	68
7.1.1	Vergleichsstandardabweichungen, Mittelwerte und Spannweiten	68

7.1.2	Messergebnisse Temperatur	69
7.1.3	Messergebnisse Sauerstoffkonzentration	72
7.1.4	Messergebnisse pH-Wert	75
7.1.5	Messergebnisse elektrische Leitfähigkeit	78
7.1.6	Messergebnisse Redoxpotential	82
7.2	Analyseergebnisse Alkali- und Erdalkalimetalle (Ca, Mg, K, Na)	86
7.2.1	Standardabweichungen, Mittelwerte und Spannweiten	86
7.2.2	Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Calcium	87
7.2.3	Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Kalium	88
7.2.4	Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Natrium	90
7.2.5	Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Magnesium	91
7.2.6	Zusammenfassung zu-Score-Auswertungen der Alkali- und Erdalkalimetalle	93
7.3	Analyseergebnisse der Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat)	94
7.3.1	Standardabweichungen, Mittelwerte und Spannweiten	94
7.3.2	Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Chlorid	95
7.3.3	Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Nitrat	96
7.3.4	Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Sulfat	98
7.3.5	Zusammenfassung zu-Score-Auswertungen der Anionen	100
7.4	Analyseergebnisse Schwermetalle	101
7.4.1	Standardabweichungen, Mittelwerte und Spannweiten	101
7.4.2	Analyseergebnisse Blei	102
7.4.3	Analyseergebnisse Chrom	106
7.4.4	Analyseergebnisse Nickel	110
7.4.5	Analyseergebnisse Cobalt	114
7.4.6	Analyseergebnisse Mangan	118
7.4.7	Analyseergebnisse Kupfer	122
7.4.8	Analyseergebnisse Zink	126
7.4.9	Zusammenfassung der Analyseergebnisse bei Schwermetallen	130
8	Diskussion der Ergebnisse und Feststellungen	130
8.1	Physikalisch-chemische Vor-Ort-Parameter	130
8.1.1	Diskussion der Temperatur-Messergebnisse	131

8.1.2	Diskussion der Messergebnisse des Sauerstoffgehaltes	131
8.1.3	Diskussion der Messergebnisse des pH-Wertes	132
8.1.4	Diskussion der Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit	132
8.1.5	Diskussion der Messergebnisse des Redoxpotentials	132
8.2	Diskussion der Analyseergebnisse der Erdalkali- und Alkalimetalle	133
8.3	Diskussion der Analyseergebnisse der Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat)	133
8.4	Diskussion der Analyseergebnisse der Schwermetalle	134
8.5	Zusammenfassende Diskussion der zU-Scores	135
9	Empfehlungen für den Vollzug („Best Practices“)	139
10	Zusammenfassung	142
11	Glossar	145
12	Literatur	145

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Grundwassermessstelle mit Arbeitsplatz der Auditoren vor Auditbeginn	16
Abb. 2:	Anzahl der Feststellungen pro Teilnehmer in aufsteigender Reihenfolge	36
Abb. 3:	Anzahl der Feststellungen pro Teilnehmer	37
Abb. 4:	Anzahl der kritischen Feststellungen pro Teilnehmer in aufsteigender Reihenfolge	38
Abb. 5:	Anzahl nicht kritischer Feststellungen pro Teilnehmer aufsteigend	39
Abb. 6:	Anzahl der Anmerkungen pro Teilnehmer in aufsteigender Reihenfolge	40
Abb. 7:	Kategorien der Feststellungen und ihre prozentuale Auftrittshäufigkeit	51
Abb. 8:	Fotobeispiel zur Kategorie „Verschmutzungen“ – verschmutzte Steigrohre	52
Abb. 9:	Fotobeispiel zur Kategorie „Querkontaminationen“ – kraftstoffbetriebenes Stromaggregat zusammen mit Probenahmegeräten im KFZ-Laderaum	52
Abb. 10:	Fotobeispiel zur Kategorie „falsche Werkstoffe am Probenahmesystem“ – Messingteile vor dem Probenahme-Abzweig	53
Abb. 11:	Fotobeispiel „Fehlbedienungen, falsche Handhabung“ – Lufteintrag in Spritze	53
Abb. 12:	Fotobeispiel Kategorie „Kalibrier- und Rückführfehler“ – abgelaufene Standards	54
Abb. 13:	Fotobeispiel „Technische Unzulänglichkeiten“ – Lufteintrag in Durchlaufzelle	54
Abb. 14:	Fotobeispiel zur Kategorie „Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet“ – Miniskus-Befüllmethode nicht angewendet und zu hoher Volumenstrom	55
Abb. 15:	Erfüllung der DIN EN ISO/IEC 17025-Anforderungen an die Protokollierung	57
Abb. 16:	Umsetzung der Anforderungen des LfU Merkblattes Nr. 3.8/6	60
Abb. 17:	Von den Teilnehmern gemessene Ruhewasserspiegel	62
Abb. 18:	Von den Teilnehmern dokumentierte Rohrhöhen	64
Abb. 19:	Von den Teilnehmern dokumentierte Tiefe der Grundwassermessstelle	66
Abb. 20:	Ergebnisse der Temperaturmessungen der Teilnehmer und des Auditors	70
Abb. 21:	Temperatur in °C – Messergebnisse aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	71
Abb. 22:	Temperatur – zu-Scores der Teilnehmer	71
Abb. 23:	Temperatur – Teilnehmer mit Ergebnissen außerhalb der Toleranzgrenzen	72
Abb. 24:	Sauerstoffgehalte der Teilnehmer und des vergleichsmessenden des Auditors	73
Abb. 25:	Sauerstoff in mg/l – aller Teilnehmer mit oberer und unterer Toleranzgrenze	74
Abb. 26:	Sauerstoff – zu-Scores der Teilnehmer	74
Abb. 27:	Sauerstoffgehalt – Teilnehmer mit Ergebnissen oberhalb der Toleranzgrenze	75
Abb. 28:	pH-Werte der Teilnehmer und des vergleichsmessenden Auditors	76
Abb. 29:	pH-Werte aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	77
Abb. 30:	pH-Wert – zu-Scores der Teilnehmer	77
Abb. 31:	pH-Wert – Teilnehmer mit Ergebnissen außerhalb der Toleranzgrenzen	78
Abb. 32:	El. Leitfähigkeiten des Auditors und der Teilnehmer (Nr. 34: 4160 µS/cm)	79
Abb. 33:	Elektrische Leitfähigkeiten aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	80

Abb. 34:	elektr. Leitfähigkeit – ohne Darstellung der Teilnehmer Nr. 34 + 39	81
Abb. 35:	elektr. Leitfähigkeit pH-Wert – Balken der Teilnehmer Nr. 34 + 39 abgeschnitten	81
Abb. 36:	elektr. Leitfähigkeit – Messergebnisse außerhalb der Toleranzgrenzen	82
Abb. 37:	Redoxpotentiale der Teilnehmer und des vergleichsmessenden Auditors	84
Abb. 38:	Redoxpotential in mV _H – aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	85
Abb. 39:	Redoxpotential in mV _H – zu-Score der Teilnehmer	85
Abb. 40:	Redoxpotential – Messwerte unterhalb der Toleranzgrenzen	86
Abb. 41:	Calcium - Ergebnisse der Teilnehmer	87
Abb. 42:	Calcium in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	87
Abb. 43:	Calcium – zu-Score der Teilnehmer	88
Abb. 44:	Kalium - Ergebnisse der Teilnehmer	88
Abb. 45:	Kalium in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	89
Abb. 46:	Kalium – zu-Scores der Teilnehmer	89
Abb. 47:	Natrium – Ergebnisse der Teilnehmer	90
Abb. 48:	Natrium in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	90
Abb. 49:	Natrium – zu-Scores der Teilnehmer	91
Abb. 50:	Magnesium – Ergebnisse der Teilnehmer	91
Abb. 51:	Magnesium in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	92
Abb. 52:	Magnesium – zu-Scores der Teilnehmer	92
Abb. 54:	Erdalkali- und Alkalimetalle – Ergebnisse außerhalb der Toleranzgrenzen	93
Abb. 54:	Chlorid – Ergebnisse der Teilnehmer	95
Abb. 55:	Chlorid in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	95
Abb. 56:	Chlorid – zu-Scores der Teilnehmer	96
Abb. 57:	Nitrat - Konzentrationen der Teilnehmer	96
Abb. 58:	Nitrat in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	97
Abb. 59:	Nitrat – zu-Scores der Teilnehmer	97
Abb. 60:	Sulfat - Ergebnisse – Teilnehmer und Vergleichsprobenehmer	98
Abb. 61:	Sulfat in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	98
Abb. 62:	Sulfat – zu-Scores der Teilnehmer	99
Abb. 63:	Anionen – Ergebnisse außerhalb der-Toleranzgrenzen	100
Abb. 64:	Blei in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze	102
Abb. 65:	Blei in µg/l – Konzentrationen der Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	102
Abb. 66:	Blei – zu-Scores der Konzentrationen der Teilnehmer	103
Abb. 67:	Blei – Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze	103
Abb. 68:	Chrom in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze	106
Abb. 69:	Chrom in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	107
Abb. 70:	Chrom – zu-Scores der Konzentrationen der Teilnehmer	107

Abb. 71:	Chrom– Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze	108
Abb. 72:	Nickel in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze	110
Abb. 73:	Nickel in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	111
Abb. 74:	Nickel – z _u -Scores der Konzentrationen der Teilnehmer	111
Abb. 76:	Nickel – Teilnehmer mit Ergebnissen oberhalb der-Toleranzgrenze	112
Abb. 76:	Cobalt in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze	114
Abb. 77:	Cobalt in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	115
Abb. 78:	Cobalt – z _u -Scores der Konzentrationen der Teilnehmer	115
Abb. 80:	Nickel– Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze	116
Abb. 80:	Mangan in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze	118
Abb. 81:	Mangan in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	119
Abb. 82:	Mangan – z _u -Scores der Konzentrationen der Teilnehmer	119
Abb. 84:	Mangen – Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze	120
Abb. 84:	Kupfer I in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze	122
Abb. 85:	Kupfer in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	123
Abb. 86:	Kupfer – z _u -Scores der Konzentrationen der Teilnehmer	123
Abb. 87:	Kupfer - Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze	124
Abb. 88:	Zink in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze	126
Abb. 89:	Zink in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen	127
Abb. 90:	Zink – z _u -Scores der Konzentrationen der Teilnehmer	127
Abb. 92:	Zink – Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze	128
Abb. 92:	Gesamtübersicht der z _u -Scores aller Teilnehmer und des Vergleichsprobenehmers	136
Abb. 93:	Boxplot der z _u -Scores der Analyseergebnisse aller Teilnehmer	137
Abb. 94:	Boxplot der zu-Scores der Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen aller Teilnehmer	138

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Analyseverfahren	18
Tab. 2:	Summen der Feststellungen und Anmerkungen	20
Tab. 3:	kritische Feststellungen	21
Tab. 4:	nicht kritische Feststellungen	31
Tab. 5:	Anmerkungen der Auditoren	32
Tab. 5:	Anmerkungen der Auditoren	33
Tab. 6:	Anzahl der Feststellungen pro Teilnehmer	34
Tab. 7:	Zuordnung der Feststellungen zu Unterabschnitten der DIN EN ISO/IEC 17025	41
Tab. 8:	In Kategorien zusammengefasste Anzahl Feststellungen	51
Tab. 10:	rel. Vergleichsstandardabweichungen der Vor-Ort-Parameter der Teilnehmer in %	68
Tab. 11:	Mittelwerte und Spannweiten der Ergebnisse der Vor-Ort-Parameter	68
Tab. 12:	Ca, Mg, K, Na - rel. Vergleichs- und rel. Wiederholstandardabweichungen	86
Tab. 13:	Ca, Mg, K, Na - Mittelwerte und Spannweiten der Analyseergebnisse	86
Tab. 14:	rel. Vergleichs- und rel. Wiederholstandardabweichungen von Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	94
Tab. 15:	Mittelwerte und Spannweiten der Ergebnisse der Anionen (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})	94
Tab. 16:	Vergleichs- und Wiederholstandardabweichungen der Schwermetalle	101
Tab. 17:	Mittelwerte und Spannweiten der Schwermetallkonzentrationen	101
Tab. 18:	Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Blei > Toleranzgrenze	105
Tab. 19:	Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Chrom > Toleranzgrenze	109
Tab. 20:	Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Nickel > Toleranzgrenze	113
Tab. 21:	Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Cobalt > Toleranzgrenze	117
Tab. 22:	Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Mangan > Toleranzgrenze	121
Tab. 23:	Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Kupfer > Toleranzgrenze	125
Tab. 24:	Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Zink > Toleranzgrenze	129
Tab. 25:	Schwermetallkonzentrationen über der jeweiligen Bestimmungsgrenze	130

1 Gegenstand und Ziele des Ringversuchs

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) richtete im Jahr 2024 einen Ringversuch für Untersuchungsstellen mit Sitz in Bayern aus, die zu diesem Zeitpunkt aktuell nach § 18 BBodSchG für den Teilbereich 2.1 (Probenahme und Vor-Ort-Untersuchungen von Wässern) zugelassen waren. Bei diesen Untersuchungsstellen handelt es sich sowohl um probenehmende Ingenieurbüros wie auch um umweltanalytische Laboratorien, die Proben nehmen.

Laut § 12 Absatz 1 in Verbindung mit Anlage 2 Abschnitt 5 der Bayerischen Sachverständigen- und Untersuchungsstellen-Verordnung (VSU) sind zugelassene Untersuchungsstellen verpflichtet, an den von der Zulassungsstelle vorgeschriebenen Ringversuchen teilzunehmen. Ringversuche (Vergleichsuntersuchungen) sind ein zentrales Instrument der externen Qualitätssicherung [\[1\]](#).

Die Grundwasserprobenahme ist ein wichtiges Probenahme-Verfahren in der Altlastenuntersuchung sowie im Rahmen des Monitorings von Altlasten und Altablagerungen.

Aufgabe der teilnehmenden Untersuchungsstellen war eine Grundwasserprobenahme.

Ziele dieses Ringversuches sind:

- die Herangehensweise sämtlicher für den Teilbereich 2.1 zugelassener – auch der nicht vom LfU kompetenzgeprüften (akkreditierten) – Untersuchungsstellen an eine standardisierte Fragestellung zu erheben,
- Defizite zu erkennen und zu dokumentieren,
- Best Practices herauszuarbeiten,
- die Ergebnisse zu kommunizieren und
- Regelwerksabweichungen zu korrigieren.

2 Gesamtproblematik

Untersuchungsergebnisse sind die Grundlage für behördliche Entscheidungen, die teilweise erhebliche wirtschaftliche Konsequenzen haben. Dies gilt besonders bei der Altlastenbearbeitung. Um die Belastbarkeit solcher Untersuchungsergebnisse sicherzustellen, sieht der Gesetzgeber Zulassungsverfahren vor, innerhalb derer die Kompetenz von Untersuchungsstellen festgestellt und laufend überwacht werden soll. Im Bereich der Laboranalytik hat sich die Akkreditierung durch die Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS), Berlin als Kompetenzbestätigung (Nachweis des fachlichen Könnens) durchgesetzt. Bei probenehmenden Ingenieurbüros führt die Zulassungsstelle am Bayerischen LfU die Kompetenzbestätigung im Rahmen ihres Zulassungsverfahrens nach VSU in vielen Fällen selbst durch. Durch eine Zulassung (oder Notifizierung, Anerkennung, Bekanntgabe) wird einer Untersuchungsstelle gestattet, im Regelungsbereich eines bestimmten Rechtsgebietes tätig zu werden. Laut § 18 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) können die Länder die an Untersuchungsstellen zu stellenden Anforderungen, Art und Umfang der von ihnen wahrzunehmenden Aufgaben und die Vorlage der Ergebnisse ihrer Tätigkeit regeln. Von dieser Regelungsbefugnis hat der Freistaat Bayern mit Artikel 6 des Bayerischen Bodenschutzgesetzes (BayBodSchG) in Verbindung mit der VSU Gebrauch gemacht. Zuständig für die Zulassung und Überwachung von Untersuchungsstellen nach § 18 BBodSchG ist in Bayern das LfU.

Für zugelassene Untersuchungsstellen ist die Teilnahme an Ringversuchen, die von der Notifizierungsstelle vorgeschrieben wurden, verpflichtend. Akkreditierte Labore nehmen mehrmals jährlich an Ringversuchen für jeweils unterschiedliche Untersuchungsparameter teil. Dabei versendet der

Ringversuchsveranstalter Proben mit bekannten Gehalten. Alle teilnehmenden Labore analysieren diese Proben und melden dem Veranstalter die Ergebnisse zurück.

Da sich die Bedingungen von Probenahmen im Gelände nicht einfach standardisieren lassen und der Aufwand für alle Beteiligten wesentlich höher ist als bei Labor-Ringversuchen, fanden Probenahme-Ringversuche bisher nur vereinzelt statt. Das geringe Angebot an Probenahme-Ringversuchen und die hierdurch bedingte, meist unzureichende externe Qualitätssicherung bei Probenahmen ist problematisch, weil die Probenahme oft ein Vielfaches zur Gesamtunsicherheit der Untersuchungsergebnisse beiträgt im Vergleich zur Labor-Analytik.

3 Bisherige Ringversuche des LfU

Das Bayerische Landesamt für Umwelt führte bereits mehrere Ringversuche zur externen Qualitätssicherung bei nach VSU zugelassenen Untersuchungsstellen durch:

1. Im Jahr 2008 fand ein Ringversuch zur Boden-Probenahme mittels Rammkernsondierung statt. Standardisierte künstliche Bodenprofile wurden hergestellt, die die Teilnehmer mittels Kleinrammbohrung aufschlossen und fachgerecht wie bei einer Altlastenuntersuchung beproben und ansprechen sollten. Die gewonnenen Feststoffproben wurden am Zentrallabor des LfU mittels Röntgenfluoreszenzmessung analysiert.
Wesentliches Ergebnis ist, dass die aus den Kleinrammbohrungen ermittelten Schichtmächtigkeiten stark schwankten. Des Weiteren zeigten zahlreiche Teilnehmer Schwächen bei den Bodenansprachen nach der 5. Auflage der Bodenkundlichen Kartieranleitung (KA 5).
Abschlussbericht „[Projekt zur externen Qualitätssicherung bei der Probenahme von Böden](#)“
2. Im Rahmen einer Diplomarbeit am LfU wurde im Jahr 2010 ein Ringversuch zur Probenahme an Haufwerken nach PN 98 durchgeführt. Dabei wurden u. a. erhebliche Unsicherheiten bei der Bestimmung des Haufwerk-Volumens festgestellt.
[Hinweise zur Diplomarbeit „Vergleichende Untersuchung zur Haufwerks-Probenahme“ auf der Internet-Seite des LfU](#)
3. Ein Ringversuch des LfU zur Probenahme von Bodenluft mittels einer künstlichen, an ein Prüfgas angeschlossenen Probenahmestelle im Jahr 2014 identifizierte Undichtigkeiten an verschiedenen Stellen der Probenahme-Gerätschaften und der Abdichtung der Sonde gegen das Bohrloch mittels Packer als zentrale Ursachen von Minderbefunden oder falsch negativen Untersuchungsergebnissen.
Abschlussbericht „[Projekt zur externen Qualitätssicherung der Analytik und Probenahme von Bodenluft, Teil 3: Durchführung eines Ringversuchs für Probenehmer mit Zulassung zur Bodenluftprobenahme nach § 18 BBodSchG \(Projekt-Nr. B 3.13\)](#)“
4. Der Schurf-Probenahme-Ringversuch 2021 erfolgte an einem Schurfgraben, der mit einer künstlich angelegten Schichtenfolge gefüllt war, so dass die Teilnehmer gleiche und definierte Bedingungen vorfanden. Bei der Bodenansprache und bei der Probenahme wurden Verstöße gegen Anforderungen des Fachmoduls Boden und Altlasten [2] festgestellt. Dabei handelte sich um Probenahmefehler, Querkontaminationsrisiken, falsche Probenhandhabung und Dokumentationsschwächen. Es war festzustellen, dass die Bodenansprache gemäß der KA 5 für viele Probenehmer ein erhebliches Problem darstellt. Nur einige erfahrene und fachkompetente Probenehmer beherrschten die normkonforme und repräsentative Schurfprobenahme einschließlich der fachgerechten Bodenansprache gemäß der KA 5. Soweit bekannt ist, war

dieser Boden-Probenahme-Ringversuch der erste, der an einem Schurf mit künstlich angelegten Schichten durchgeführt wurde.

Abschlussbericht: „[Schurf-Probenahme-Ringversuch 2021](#)“.

4 Voraussetzungen des Ringversuchs

Die Zulassungsstelle des LfU lud alle Untersuchungsstellen mit Sitz in Bayern zur Teilnahme am Ringversuch ein, die aktuell nach § 18 BBodSchG für den Untersuchungsbereich 2: Eluate und Perkolate, wässrige Medien, Teilbereich 2.1 Probenahme und Vor-Ort-Untersuchungen zugelassen waren.

Die teilnehmenden Untersuchungsstellen erhielten vorab Unterlagen, in denen die Rahmenbedingungen, Ziele und die rechtlichen Grundlagen sowie die Aufgabenstellung erläutert wurden.

Als Szenario sollte ein Auftrag für ein Monitoring ohne spezifischen Verdacht angenommen werden.

5 Planung, Aufgabenstellung und Durchführung

5.1 Planung

Basierend auf den oben geschilderten Erfahrungen mit Probenahme-Ringversuchen erarbeitete das LfU ein Konzept für das Vorhaben „Grundwasserprobenahme-Ringversuch“.

Das LfU suchte eine möglichst zentral im Freistaat Bayern gelegene Grundwassermessstelle (GWMS), die auch weitere Anforderungen dieses Konzeptes möglichst weitgehend erfüllen sollte. Die Wahl fiel auf die Messstelle KP 1 in 91207 Lauf an der Pegnitz. An dieser Messstelle waren über mehr als zwei Jahrzehnte sehr stabile Untersuchungsergebnisse erhoben worden. Sie diente bereits einer Vergleichsuntersuchung, die von Untersuchungsstellen in Eigenregie durchgeführt wurde.

Parallel dazu fand die Ausschreibung zur Durchführung und Auswertung des Ringversuchs statt. Alle Anbieter mussten nachweisen, dass sie über eine ausreichende Anzahl an einsatzbereiten Auditoren mit langjähriger, einschlägiger Erfahrung in der Auditierung von Untersuchungsstellen nach Fachmodul Boden und Altlasten [2], Teilbereich 2.1 (Probenahme und Vor-Ort -Untersuchungen von Wässern) verfügten. Infrage kamen insbesondere Personen, die seit mindestens 5 Jahren in diesem Bereich für die DAKS tätig waren und hierbei selbst den Teilbereich 2.1 auditiert haben.

Im Ergebnis der Ausschreibung erhielt das Ingenieurbüro PRO UMWELT C. Jaggi e.K. mit seinen Auditoren Carmen Jaggi und Dr. Frank Küchler den Auftrag zur Durchführung des Ringversuchs. Für die analytischen Untersuchungen wurde die AGROLAB Labor GmbH, Bruckberg durch das Ingenieurbüro gebunden.

Um die hydraulischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Messstelle KP 1 zu ermitteln, führten die Auditoren am 4.08.2024 Voruntersuchungen im Beisein des LfU durch. Zur Überprüfung und Präzisierung der geplanten Abpumprate dienten Pumpversuche. Diese wurden bei 15 m unter der Rohroberkante (uROK), der geplanten Einhängtiefe der Pumpen der Teilnehmer, und bei 17 m uROK, der geplanten Tiefe der parallelen Vergleichsmessung der Vor-Ort-Parameter (Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotential) durch den Auditor, mit Pump-raten von 10 l/min bis 30 l/min vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Pumpversuche und die Verläufe der physikalisch-chemischen Vor-Ort-Parameter wurden ausgewertet.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden folgende Rahmenbedingungen festgelegt:

- Einhängetiefe der Pumpe für die Vergleichsmessung der Vor-Ort-Parameter: 17 m uROK,
- Pumprate zur Versorgung der Durchflusszelle für die Vergleichsmessung: 10 l/min,
- Einhängetiefe der Pumpen der Teilnehmer: 15 m uROK,
- Durchflussrate der Pumpen der Teilnehmer: 20 l/min,
- Pumpdauer der Teilnehmer vor der Probenahme: 30 Minuten.

Unter diesen Bedingungen war der Grundwasserstrom zur Messstelle ausreichend stabil. Die Messergebnisse für die Vor-Ort-Parameter schwankten über die 5-stündige Dauer der Pumpversuche nur geringfügig und ließen keine Trends oder Tendenzen erkennen.

Mit diesen Pumpversuchen wurde nachgewiesen, dass die GWMS für diesen Ringversuch geeignet ist. Um den Teilnehmern die Erarbeitung des Probenahmeplans zu vereinfachen, wurde der Ausbauplan modifiziert. Beabsichtigt war, die Teilnehmer auf Basis eines vereinfachten Ausbauplans die Probenahme planen zu lassen, um die bei der Auditierung vorzulegenden Probenahmepläne auf Angemessenheit hinsichtlich der mitgeteilten technischen Rahmenbedingungen überprüfen zu können.

5.2 Aufgabenstellung für die Teilnehmer und Vorgaben

Die Probenahme war anhand des in den Teilnehmerunterlagen erläuterten Szenarios zu planen und in einem Probenahmeplan zu erläutern. Dabei war von Standardbedingungen auszugehen, das heißt, die Einbautiefe war nicht an der LHKW-Probenahme zu orientieren.

Jede Untersuchungsstelle sollte die Einbautiefe ihrer Tauchpumpe, die Pumprate und das abzupumpende Wasservolumen selbst anhand der Angaben aus dem zur Verfügung gestellten Ausbauplan festlegen und in ihrem Probenahmeplan vorgeben. Folgende Unterlagen waren mitzubringen:

- Probenahmeplan,
- Autorisierungsübersicht,
- Dokumentation des letzten internen Vor-Ort-Grundwasser-Probenahme-Audits der bei diesem Ringversuch eingesetzten Probenehmer,
- Zertifikate der genutzten Referenzmaterialien (Standard-Lösungen),
- Nachweis der Temperaturrückführung.

Die Grundwassermessstelle mit der Bezeichnung „KP 1“ in Lauf an der Pegnitz war nach

- DIN 38402-13: 2021 [\[3\]](#) unter Berücksichtigung
- des DVGW-Arbeitsblatts W 112: 2011 [\[4\]](#),
- des LAWA AQS-Merkblattes P 8/2: 2023 [\[5\]](#) und
- des LfU -Merkblattes 3.8/6: 2023 [\[6\]](#)

zu beproben.

Der Veranstalter stellte je Teilnehmerteam eine Transportkiste mit den Probenbehältnissen, gefrorene Kühlakkus sowie original verpackte, sterile Polypropylen-Spritzen nebst 0,45 µm-Filtern zur Verfügung. Die Anforderungen an die Probenetikettierung und -beschriftung, die Probenvorbereitung vor Ort (Filtration) und die Informationen über vorgelegte Konservierungsmittel waren schriftlich jeder Transportkiste beigelegt.

Dabei war je eine Probe für die Analyse auf

- Metalle (gelöst),
- LHKW und
- Anionen

abzufüllen, mit der Teilnehmer-Nummer, dem Datum sowie der Uhrzeit zu beschriften und den Auditoren verschlossen zu übergeben. Allerdings sollten die Proben in den Braunglas-Schliffflaschen für die LHKW-Probenahme nur abgefüllt werden, damit die Auditoren dabei die Vorgehensweise begutachten konnten. Weder war beabsichtigt, diese Proben ins Labor zu senden noch sie zu analysieren.

Die Probenahmeprotokolle sollten den Auditoren übergeben oder im Nachgang digital an GW-Ringversuch@proumwelt.net übermittelt werden. Die Original-Dokumentationen werden vom LfU archiviert. Den Teilnehmern wurde freigestellt, ihre Dokumentation vor Abgabe zu fotografieren.

5.3 Ablauf

Das LfU kündigte den betroffenen Untersuchungsstellen den Ringversuch an. Sie erhielten eine Einladung zur Teilnahme mit:

- Teilnehmernummer,
- dem zugewiesenen Termin und dem Zeitintervall von zwei Stunden, sowie
- den Teilnehmerunterlagen.

Der jeweils zugewiesene Termin musste durch die teilnehmende Untersuchungsstelle bestätigt werden. In Ausnahmefällen ermöglichte das LfU einen Tausch von Terminen zwischen Teilnehmern.

Vor Ort wurden die Teilnehmer aufgefordert, mit dem Fahrzeug im für sie vorgesehenen Park- und Wartebereich bis zum Beginn ihrer Auditierung zu verbleiben. Pünktlich zu Beginn des zugewiesenen zweistündigen Zeitintervalls meldete sich jedes Teilnehmerteam bei den Auditoren zur Einweisung.

Bei der Einweisung wurden die Namen der Probenehmer dokumentiert und ihnen die Kühlkiste mit den Probengefäßen und dem Zubehör einschließlich der Flaschenliste mit Anleitung übergeben.

Vor Beginn ihrer Probenahmeaktivitäten mussten die Teilnehmer ihren Probenahmeplan erläutern. Nachdem die Teilnehmer die Grundwassermessstelle inspiziert und gelotet hatten, gaben ihnen die Auditoren folgende einheitliche Vorgehensweise vor:

- Einhängtiefe der Pumpe: 15 m uROK,
- Durchflussrate der Pumpe: 20 l/min,
- Abpumpdauer bis zur Probenahme: 30 min.

Danach führten die Teilnehmer die Probenahme durch und wurden dabei auditert. Parallel dazu wurde der Wasserstand in der GWMS geloggt und die physikalisch-chemischen Vor-Ort-Parameter fortlaufend digital sowie zum Zeitpunkt der Probenahme analog durch die Auditoren aufgezeichnet.

Die in Kühlkisten verpackten Proben wurden von den Auditoren übernommen. Letztere bestückten die Kühlkisten mit gefrorenen Kühlakkus und übergaben sie nach 17 Uhr einem Kurier zum Transport in das Labor. Das Labor bestätigte den Auditoren den Probeneingang am Folgetag per E-Mail.

Nachdem der praktische Teil der Probenahme beendet war, führten die Auditoren jeweils eine Unterlagenprüfung mit den Schwerpunkten Befugniserteilung, interne Probenahme-Auditierung, einsatztägliche Prüfung der Vor-Ort-Messgeräte und messtechnische Rückführung durch.

Anschließend übergaben die Teilnehmer ihre ausgefüllten Probenahmeprotokolle.

Danach informierten die Auditoren die Teilnehmenden über ihre Feststellungen und wiesen ggf. auf Verbesserungsmöglichkeiten hin.

Schließlich meldeten sich die Teilnehmenden bei den Auditoren ab.

Um die Streuung der Ergebnisse unter Wiederhol-Bedingungen zu ermitteln, wurden Wiederholbeprobungen jeweils montags früh und freitags nach Abschluss der Auditierungen durchgeführt. Diese Vergleichsprobenahmen wurden von einer teilnehmenden Untersuchungsstelle vorgenommen. Sie wurden vom LfU direkt beauftragt und stets von denselben Personen mit denselben Geräten durchgeführt.

Die erste auditierte Probenahme zu Beginn des Ringversuches wurde zusammen mit den fünf weiteren Probenahmen des Vergleichsprobenahmerteams als Vergleichsprobenahme ausgewertet. Somit gehen insgesamt sechs Ergebnis-Datensätze in die Beurteilung der Wiederholbarkeit ein.

Die teilnehmenden Untersuchungsstellen erhielten vom Ingenieurbüro PRO UMWELT C. Jaggi e.K. eine Teilnahmebestätigung per E-Mail.

Im vorliegenden Bericht können die Teilnehmer ihre individuellen Ergebnisse unter der jeweiligen Teilnehmernummer nachlesen.

Die Ring Versuchsergebnisse wurden auf der Fachtagung „Grundwasserprobenahme Ringversuch 2024“ am 28.11.2024 in den Räumlichkeiten des LfU in Hof präsentiert und diskutiert. Eine kurze Darstellung dieses Ringversuches mit den auf dieser Fachtagung gehaltenen Vorträgen ist auf den Internet-Seiten des LfU veröffentlicht [7].

In der folgenden Abb. 1 ist der Arbeitsplatz der Auditoren zu sehen. Rechts im Bild befindet sich die GWMS mit eingebauter Vorrichtung zur Überwachung und kontinuierlichen Aufzeichnung des Grundwasserstandes sowie der Pumpe der Auditoren. In der Mitte die Durchflusszelle mit Sonden zur Messung der Temperatur, des Sauerstoffgehaltes, des pH-Wertes, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und des Redoxpotentials.



Abb. 1: Grundwassermessstelle mit Arbeitsplatz der Auditoren vor Auditbeginn

5.4 Dokumentation von Ergebnissen

Die Auditoren dokumentierten ihre Begutachtungen anhand einer Checkliste. Diese basiert auf der gutachterlichen Erweiterung des Nachweisblattes zur Probenahme von Grundwasser der DAKkS, das diese frei zugänglich zur Verfügung stellt unter:

[Link zu einer Checkliste der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH](#) (Zugriff: 13.11.2024).

Die Probenahmedokumentationen der Teilnehmerteams wurden nach der Probenahme eingesammelt oder den Auditoren via E-Mail übermittelt. Den Teilnehmerteams wurde angeboten, ihre Dokumentationen zusätzlich im Büro so zu überarbeiten und qualitätszusichern (plausibilisieren, Vier-Augen-Prinzip, Freigabe usw.) wie sie diese an Kunden herausgeben würden, und diese überarbeiteten Unterlagen an die Auditoren zu senden. Von diesem Angebot machten nur wenige Teilnehmerteams Gebrauch. Auch fotografierten die Auditoren. Die Nutzung der Aufnahmen richtet sich nach der Datenschutzgrundverordnung (DS-GVO).

Sämtliche Ergebnisse wurden in einer EXCEL™-Datenbank zusammengefasst:

- Aufzeichnungen und Feststellungen der Auditoren gemäß
 - der Checkliste zur Begutachtung mit Einstufungen der Ergebnisrelevanz (k-kritisch, n-nicht kritisch, a-Anmerkung),
 - der Checkliste "Probenahmeprotokoll 17025:2018" sowie
 - der Checkliste "Probenahmeprotokoll M 3.8/6:2023"
- Von den Teilnehmern gemessene Temperaturen, pH-Werte, spezifische elektrische Leitfähigkeiten, Sauerstoffgehalte und Redoxpotentiale sowie entsprechende Messergebnisse der Auditoren und des Vergleichsprobennehmerteams
- Laboranalytische Ergebnisse

5.5 Einstufung von Feststellungen bei der Begutachtung

Im Folgenden werden die Einstufungen der Feststellungen der Auditoren in „k-kritisch“, „n-nicht kritisch“ und „a-Anmerkung“ bezüglich ihrer Ergebnisrelevanz und der hieraus abzuleitenden Maßnahmenempfehlungen erläutert.

Feststellungen k-kritisch

Kritische Feststellungen betreffen Verstöße gegen die Vorgaben der einschlägigen Normen und/oder fachlichen Regelwerke und/oder gegen die DIN EN ISO/IEC 17025:2018 [8], die geeignet sind, Untersuchungsergebnisse nachteilig zu beeinflussen.

Bei kritischen Feststellungen sollen die Teilnehmer im Rahmen ihrer Qualitätssicherung eine Ursachenanalyse durchführen, um die Defizite eindeutig zu identifizieren und so eine Basis für die anschließende Korrektur zu schaffen.

Darüber hinaus sollen sie die Auswirkungen auf bereits berichtete und künftige Ergebnisse überprüfen. Im Fall bereits berichteter Ergebnisse, die im Nachhinein auf der Grundlage der kritischen Feststellungen als fehlerhaft einzustufen sind, müssen die Kunden informiert werden. Die Beurteilung der Auswirkung der kritischen Feststellung auf künftige Ergebnisse dient der Vorbeugung zur Vermeidung der Wiederholung.

Feststellungen n-nicht kritisch

Nicht kritische Feststellungen betreffen ebenfalls Verstöße gegen die Vorgaben der einschlägigen Normen und/oder fachlichen Regelwerke und/oder gegen die DIN EN ISO/IEC 17025:2018 [8]. Diese Verstöße sind meist formaler Natur und mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht ergebnisrelevant. Unabhängig davon sind auch diese Feststellungen einer Ursachen- und Ausmaßanalyse zu unterziehen und zu korrigieren, um den Anforderungen des Fachmoduls Boden/Altlasten [2] in Verbindung mit DIN EN ISO/IEC 17025:2018 [8] gerecht zu werden. Werden nicht kritische Feststellungen ignoriert, dann können in der Folge Probleme auftreten, die zu ergebnisrelevanten Beeinflussungen führen können.

a-Anmerkung

Bei Anmerkungen handelt es sich um nicht im fachlichen Regelwerk oder Normen verankerte Sachverhalte. Sie haben Hinweischarakter und dienen der Verbesserung und Vermeidung von Fehlern. Deshalb sollten betroffene Untersuchungsstellen ihnen ausreichend Beachtung beimessen.

5.6 Laboranalytische Untersuchungen

Den Umfang der analytischen Untersuchungen legte das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) fest.

Das beauftragte Labor untersuchte die Proben. Dabei wendete es die in der folgenden Tabelle aufgeführten Analyseverfahren an. Für die Metalle setzte es die Kombination aus Induktiv-gekoppeltem Plasma und Massenspektrometrie (ICP-MS) ein. Die Anionen wurden mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie bestimmt. Des Weiteren sind die vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenzen und die auf den jeweiligen Messwert bezogenen relativen erweiterten Messunsicherheiten aufgeführt.

Tab. 1: Analyseverfahren

Alkali- und Erdalkalimetalle	Verfahren	Bestimmungsgrenze in mg/l	erweiterte Messunsicherheit in %
Calcium (Ca)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	1	15
Kalium (K)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	1	12
Magnesium (Mg)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	1	20
Natrium (Na)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	1	14
Anionen	Verfahren	Bestimmungsgrenze in mg/l	Messunsicherheit in %
Chlorid (Cl ⁻)	DIN EN ISO 10304-1: 2009	6	20
Nitrat (NO ₃ ⁻)	DIN EN ISO 10304-1: 2009	1	20
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	DIN EN ISO 10304-1: 2009	1	20
Schwermetalle	Verfahren	Bestimmungsgrenze in mg/l	Messunsicherheit in %
Blei (Pb)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	0,001	13
Chrom (Cr)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	0,001	22
Kobalt (Co)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	0,005	23
Kupfer (Cu)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	0,005	25
Mangan (Mn)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	0,005	22
Nickel (Ni)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	0,005	21
Zink (Zn)	DIN EN ISO 17294-2: 2017	0,001	20

5.7 Methodik der Auswertung

Zunächst wurden die Zeitreihen der Ergebnisse für einzelne Untersuchungsparameter auf Trends untersucht, um zu überprüfen, ob sich die Wasserqualität verändernde. Signifikante Trends waren nicht feststellbar. Die graphischen Auswertungen wurden dem LfU übermittelt.

Die von den Teilnehmerteams protokollierten Messergebnisse für die physikalisch-chemischen Vor-Ort-Parameter (Temperatur, pH-Wert, spezifische elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Redoxpotential) wurden statistisch ausgewertet. Dasselbe gilt für die einzelnen Ergebnisse der Teilnehmerteams bei den laboranalytischen Untersuchungsparametern.

Grundlage der statistischen Auswertung ist die DIN 38402-A45:2014 „Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien“ [9].

Im Anhang B dieser Norm ist das Berechnungsverfahren von Hampel für den robusten Mittelwert m der Ergebnisse der Teilnehmer beschrieben. Als Sollwert für die Auswertung wurde dieser robuste Mittelwert (Hampel-Schätzer) der Ergebnisse der Teilnehmerteams für den jeweiligen Untersuchungsparameter verwendet.

Zur Schätzung der Vergleichsstandardabweichungen wurde die Q-Methode eingesetzt. Diese ist im Anhang C dieser Norm beschrieben.

Die Ergebnisse der Teilnehmerteams wurden mit Hilfe von z_u -Scores bewertet. Zur Berechnung der z_u -Scores als Maß für die Abweichung eines Einzel-Ergebnisses vom Sollwert, wurde das EXCEL™-Makro A-45 v4.05 von AQS Baden-Württemberg am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart genutzt. Das Berechnungsmodul ist gegen die Beispieldaten aus E DIN 38304-45:2023 durch AQS Baden-Württemberg gemäß [10] validiert.

Diese z_u -Scores dienen zur Ermittlung der Toleranzgrenzen. Ein Absolutwert des z_u -Scores $\leq 2,0$ bedeutet, dass das betreffende Ergebnis innerhalb der Toleranzgrenzen liegt und somit der jeweilige Untersuchungsparameter als "erfolgreich bestimmt" gewertet wird.

Mittelwerte und Spannweiten der Ergebnisse der Teilnehmer, der Vergleichsmessungen des Auditors sowie des Vergleichsprobenehmerteams wurden berechnet, um daraus weitere Informationen über die Reproduzierbarkeit bzw. die Wiederholbarkeit zu gewinnen.

6 Ergebnisse der Begutachtungen

6.1 Übersicht der Feststellungen und deren Einstufung

In der folgenden Tabelle 1 sind sämtliche Feststellungen und Anmerkungen bei allen Teilnehmern summiert aufgeführt.

Tab. 2: Summen der Feststellungen und Anmerkungen

Einstufungen	Anzahl
Kritische Feststellungen	589
Nicht kritische Feststellungen	103
Anmerkungen	78
Feststellungen + Anmerkungen gesamt	770

6.2 Kritische Feststellungen

Die kritischen Feststellungen und deren Zuordnung zu den einzelnen Teilnehmern ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 3: kritische Feststellungen

Feststellung	Häufigkeit der Feststellung	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Am Probenahme-Abzweig befinden sich Verockerungen und Verschmutzungen.	2	19, 49
k Am Probenahme-Abzweig wird ein Silikonschlauch verwendet.	1	9
k Am Probenahme-Abzweig wird ein weich-PVC-Schlauch verwendet.	1	19
k An den Steigrohren befinden sich Klebebandreste.	4	14, 18 ,48, 52
k An der Pumpe befindet sich ein gummiummanteltes Stromkabel. Es ist aufgrund möglicher Querkontaminationen nicht geeignet.	7	1, 2, 24, 37, 38, 44, 49
k An der Pumpe befindet sich ein Übergangsstück aus Messing.	4	14, 15, 20, 24
k An der Pumpe klebt Klebeband.	8	4, 9, 11, 12, 18, 19, 36, 46
k Auf dem Boden vom Laderaum sind Ölflecken und es riecht nach Treibstoff.	1	34
k Auf dem Probenahmeprotokoll steht nicht der Name des Probenehmers.	3	2, 3, 7
k Auf geöffneten pH-Pufferlösungen ist kein Öffnungs-/Haltbarkeitsdatum vermerkt.	1	40
k Bei Probenahme wird der Probenahme-Abzweig reguliert, aus- und angestellt.	14	3, 6 ,10, 12, 13, 26, 27, 28, 30, 32, 40, 45, 46, 49
k Zur tendenzindizierten Auswertung der Kontrollmessungen am Sauerstoffgerät wird nur die Steilheit dokumentiert.	6	9, 10, 11, 22, 43, 50

Fortsetzung Tabelle 3

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Es wird ein Zwischengefäß verwendet. Zusätzlich Blasenbildung in dem zu beprobenden Wasser.	1	46
k Probenahme-Abzweigrohr ist oxydiert, hat Patina und ist durch Abflammen porös.	3	10, 18, 52
k Das Datum der letzten Kalibrierung ist nicht dokumentiert.	1	27
k Das Kabel der Pumpe wird über den Boden gezogen und verschmutzt.	4	8, 26, 37, 41
k Das Lotkabel ist zu kurz.	4	6, 8, 34, 50
k Das Redoxpotential wird mit der pH-Elektrode gemessen. Das Ausgangssignal der pH-Sonde wird für das Redoxpotential gehalten.	2	7, 49
k Das Stromaggregat ist zu schwach (1.000 W).	1	30
k Das Stromaggregat steht in einem nicht abgedichteten Blechschrank im Laderaum.	1	45
k Das Stromaggregat wird herausgezogen am offenen Laderaum betrieben.	2	32, 47
k Das Stromaggregat wird zu dicht (4 m) neben der GWMS betrieben.	1	8
k Das Stromaggregat wird an der GWMS betrieben (starke Abgasbefrachtung).	2	19, 39
k Das Durchflussmessgerät zeigt erst ab 0,5 l/s an. Messwerte unter 0,5 l/s werden nicht angezeigt.	1	27

Fortsetzung Tabelle 3

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Das Übergangsstück und die Kupplung zum Steigrohr haben eine Patina (verockert oder Biofilm).	2	2, 3
k Der Probenahme-Abzweig befindet sich nicht am Brunnenkopf.	1	31
k Der Probenahme-Abzweig ist undicht.	1	45
k Der Probenahme-Abzweig passt nicht an die Steigleitung.	1	27
k Der Probenahme-Abzweig ist mit Hanf abgedichtet.	2	17, 45
k Der Probenahme-Abzweig wird nicht mehrminütig gespült.	15	3, 7, 8, 9, 12, 13, 17, 19, 21, 28, 30, 35, 40, 45, 52
k Der Probenahme-Abzweig zieht beim Öffnen Luft.	1	5
k Der Probenahmeschlauch dient bis zur Probenahme als Zuleitung zur Durchlaufzelle.	3	14, 43, 46
k Die Abmaße des Probenahmeschlauch sind ungeeignet. Der Innendurchmesser ist zu groß oder der Schlauch ist zu lang.	2	2, 14
k Der Probenahmeschlauch ist alt und verfärbt.	2	12, 14
k Der Probenahmeschlauch/das Probenahme-Rohr wird außen nicht gereinigt.	12	11, 17, 29, 30, 31, 33, 34, 37, 47, 50, 52, 57
k Der Filter wird in den Abwassereimer getaucht und dennoch zur Filtration genutzt.	1	48
k Der Filter wird mit einer Öffnung auf den Tisch gelegt.	6	5, 18, 22, 45, 57

Fortsetzung Tabelle 3

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Der Membrankopf der Sauerstoffelektrode ist stark korrodiert.	1	27
k Der Probenkühlschrank ist verschmutzt.	1	7
k Der Schlauch oder das Rohr werden beim Abfüllen in die Probe getaucht.	5	3, 7, 30, 31, 34
k Der Volumenstrom am Probenahme-Abzweig ist zu hoch.	26	1, 2, 3, 6, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 27, 28, 29, 31, 33, 40, 42, 44, 46, 47, 48, 52, 57
k Der Zulauf zum Probenahme-Abzweig ist mit Klebeband abgedichtet.	1	31
k Die " <u>Meniskus</u> -Befüllmethode" wird nicht angewendet.	28	1, 2, 4, 6, 7, 10, 11, 13, 14, 16, 18, 21, 22, 27, 29, 30, 31, 34, 37, 40, 42, 44, 46, 47, 48, 49, 52, 57
k Die Ausbautiefe der Grundwassermessstelle wird nicht gemessen.	10	2, 5, 7, 13, 18, 19, 34, 37, 38, 45
k Die Dokumentation erfolgt nicht dokumentenecht mit Bleistift.	2	40, 50
k Die Durchflussrate wird erst nach Aufforderung durch den Auditor ausgelitert.	1	3
k Die Durchlaufzelle ist nicht gegen Umgebungsluft abgeschlossen.	14	9, 13, 22, 27, 28, 32, 40, 43, 45, 46, 47, 48, 49, 50
k Die Durchlaufzelle läuft über.	10	10, 27, 34, 42, 45, 46, 47, 48, 49, 52
k Die Durchlaufzelle steht unter Druck und läuft über.	1	4
k Die Durchlaufzelle steht unter Druck.	5	4, 18, 21, 41, 57
k Die Kühlakkus der teilnehmenden Untersuchungsstelle sind nicht kalt.	1	2

Fortsetzung Tabelle 3

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Die Soden stehen als Bündel in der Durchlaufzelle zusammen.	1	28
k Die Filter werden nicht ausreichend gespült.	5	13, 32, 35, 40, 44
k Die Filter werden nicht gespült.	17	5, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 17, 18, 19, 31, 39, 41, 43, 45, 47, 48
k Die Förderrate der Pumpe wird zusätzlich mittels eines Ventils gedrosselt und dabei Druck im Probenahmesystem aufgebaut.	2	1, 15
k Die Förderrate der Pumpe wird mittels eines Ventils gedrosselt und dabei Druck im Probenahmesystem aufgebaut.	3	20, 36, 38
k Eine Probenflasche wird als Zwischengefäß zum Aufziehen der Spritze verwendet.	1	18
k Die in der Standard-Arbeitsanweisung angeführten Normen und Merkblätter entsprechen nicht dem aktuellen Stand der Technik.	36	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26, 29, 32, 33, 34, 35, 37, 39, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 52, 57
k Grundwasser wird erst nach der Probenahme auf Färbung und Trübung überprüft.	2	21, 48
k Die Standard-Puffer sind nicht mit Öffnungs- bzw. Haltbarkeitsdatum beschriftet.	10	7, 18, 19, 31, 32, 36, 43, 49, 50, 52
k Die Prüfung der Vor-Ort-Messgeräte erfolgt am Vortag der Probenahme.	5	5, 7, 8, 13, 15
k Der für die Überprüfung der pH-Wert Kalibrierung eingesetzte Standard-Puffer liegt außerhalb des kalibrierten Bereiches.	2	2, 36
k Die Pumpe besteht auch aus Messingteilen.	1	20

Fortsetzung Tabelle 3

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Die Pumpe ist mittels einer verzinkten Kette gesichert.	1	44
k Die Redoxpotentialsonde wird nicht messtäglich geprüft.	1	6
k Die Rückführung der Referenzlösungen ist nicht nachvollziehbar.	7	17, 27, 34, 37, 45, 48, 52
k Die Spritze wird aus einem Zwischengefäß aufgezogen.	11	5, 9, 11, 13, 18, 19, 26, 35, 46, 47, 50
k Die Spritze wird durch Ansaugen aus dem Probenahme-Abzweig mit Blasenbildung gefüllt.	6	1, 10, 31, 41, 43, 52
k Die Spritze wird mit Blasenbildung gefüllt.	5	4, 17, 21, 42, 49
k Die Steigrohre sind außen verschmutzt.	2	7, 52
k Die Steigrohre sind verockert.	3	41, 49, 52
k Die Steigrohrenden sind mit dem Boden in Kontakt geraten und verschmutzt.	1	8
k Die Temperaturrückführung erfolgt mit einem geeichten Thermometer und nicht mit einem kalibrierten Thermometer mit gültigem Kalibrierschein.	1	27
k Die Temperaturmessung ist nicht auf nationale Standards rückverfolgbar.	5	22
k Die Temperaturmessung wird ohne kalibriertes Referenzthermometer durchgeführt oder sie fehlt gänzlich.	15	1, 8, 9, 12, 19, 20, 28, 30, 31, 36, 38, 40, 44, 45, 50
k Die Unterwassertauchpumpe ist nicht elektronisch regelbar.	2	20, 36

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Die Vor-Ort-Messgeräte werden nicht messtäglich geprüft.	2	20, 36
k Die Wasseruhr bzw. das Durchflussmessgerät wird nicht rückgeführt.	15	5, 7, 8, 15, 18, 20, 28, 30, 32, 36, 38, 41, 45, 47, 57
k Es befindet sich Klebeband am Kabel der Pumpe.	6	4, 22, 24, 33, 40, 46
k Es bilden sich Blasen beim Abfüllen in die Probenflaschen.	2	14, 26
k Es erfolgt keine Blindwertüberwachung der Probenahmetechnik.	14	1, 3, 5, 6, 9, 12, 13, 27, 28, 30, 32, 45, 49, 50
k Ein Abfüllschlauch am Probenahme-Abzweig fehlt. Das Wasser läuft direkt aus dem Hahn in die Probengefäße.	2	17, 27
k Eine Regelung zur Haltbarkeit der geöffneten Kontrolllösungen (Standards) fehlt.	22	7, 9, 10, 15, 19, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 32, 33, 36, 38, 40, 44, 45, 47, 50, 52, 57
k Die Untersuchungsstelle verwendet für die Grundwasserprobenahme zwei verschiedene Arbeitsanweisungen/Ausgabestände.	1	4
k Es ist kein geeigneter Eimer o. ä. zum Auslitern vorhanden.	2	18, 49
k Es können maximal 10 l/min gepumpt werden, sonst fällt das Stromaggregat aus.	1	30
k Es können maximal 13,3 l/min gefördert werden, da sonst die Durchlaufzelle im Hauptstrom überläuft.	1	34
k Die Referenzlösungen (Standards) sind nicht rückführbar (NIST/Kalibrierung).	6	9, 11, 19, 44, 50, 52
k Es werden ausschließlich abgelaufene Referenzlösungen (Standards) mitgeführt.	2	15, 27

Fortsetzung Tabelle 3

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Es werden zum Teil abgelaufene Referenzlösungen (Standard) mitgeführt.	4	29, 37, 40, 42
k Luftblasen wandern im Schlauch zur Durchlaufzelle.	3	5, 16, 45
k Es sind nur die Pufferlösungen pH 4,01 und 7,00 ohne Kontrollpuffer vor Ort.	1	49
k Es werden die Vor-Ort-Parameter-Prüfungen nicht tendenzindizierend ausgewertet.	7	5, 13, 20, 38, 40, 41, 44
k Es werden nicht alle Vor-Ort-Parameter-Prüfwerte tendenzindizierend ausgewertet.	12	1, 4, 6, 22, 24, 28, 29, 30, 36, 39, 45, 50
k In Protokollen wird Tippex verwendet, so dass der ursprüngliche Eintrag nicht mehr rückverfolgbar ist.	1	9
k Der Probenehmer bemerkt nicht, dass das Leitfähigkeitsmessgerät dejustiert ist.	1	39
k Es wird auf die Filteröffnungen gefasst.	24	1, 2, 3, 8, 9, 11, 12, 14, 17, 18, 19, 21, 22, 25, 26, 28, 29, 30, 33, 35, 37, 41, 47, 48
k Es wird bereits gepumpt, obwohl die Messgeräte noch nicht aufgebaut und in Funktion sind.	1	13
k Die Einbautiefe der Pumpe ist falsch geplant.	1	13
k Es wird versucht, das Kabel der Pumpe mit Klebeband an die Steigrohre zu fixieren.	1	14
k Die Wasseruhr ist defekt (Missweisung 8 l/min zu viel).	1	49
k Es werden keine Standards (Referenzlösungen) mitgeführt.	4	5, 8, 13, 33

Fortsetzung Tabelle 3

Feststellung	Häufigkeit der Fest- stellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k Es werden nur 10 m Steigrohre mitgeführt. Die Pumpe wird in dieser Tiefe eingebaut. Die Einbautiefe ist zu gering.	1	13
k Im Probenahme-Abzweig sind Messingteile verbaut.	13	6, 14, 15, 18, 19, 36, 37, 39, 40, 43, 44, 46, 47
k Im Probenahme-Schlauch wandern Blasen.	2	19, 34
k Im Probenahme-Schlauch befindet sich Luft, weil der Innendurchmesser zu groß ist.	1	11
k Im Laderaum des Fahrzeuges steht ein Stromaggregat mit der Probenahmetechnik, Probenbehältern usw. zusammen.	6	13, 19, 32, 47, 50, 52
k Im Laderaum steht ein Stromaggregat in einer Kunststofftasche mit Reißverschluss (undicht).	1	38
k Im Probenahmeplan ist entgegen den Vorgaben des Veranstalters das hydrochemische Kriterium festgelegt worden.	1	11
k Im Schwarzteil des Transporters stehen eine Kühlbox und Probeneimer.	1	9
k Im Schwarzteil des Anhängers steht ein Teleskopschöpfer mit einem Stromaggregat zusammen.	1	18
k In der Durchlaufzelle entstehen Luftblasen.	5	6, 25, 33, 39, 41
k In der Durchlaufzelle stehen die Elektroden auf dem Boden auf.	5	13, 27, 45, 47, 49

Fortsetzung Tabelle 3

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
k In der Zuleitung zur Durchlaufzelle stehen permanent Luftblasen.	2	43, 50
k In einem zweiten Probenahmefahrzeug steht ein Stromaggregat mit Probenahmetechnik zusammen.	1	16
k Lotkabel auf den Boden gelegt und wieder in die GWMS gelassen.	8	10, 16, 24, 28, 35, 36, 46, 52
k Die Untersuchungsstelle ist nicht darauf eingerichtet, den Volumenstrom auszulitern (größtes mitgeführtes Gefäß hat 2 l Volumen)	1	49
k Trotz der gegenüber dem vorliegenden Ausbauplan größeren Tiefe der Grundwassermessstelle, wird beabsichtigt, nach dem eigenen, unveränderten Probenahmeplan weiterzuarbeiten.	7	41, 43, 44, 45, 46, 49, 50
k Prüfung des pH-Meters erfolgt mit einer Referenzlösung (Standard), mit der auch kalibriert wird. Ein dritter unabhängiger Standard fehlt.	2	28, 35
k Vor dem Probenahme-Abzweig am Ende der Steigleitung ist Gartenschlauch verbaut.	2	15, 46
k Vor dem Probenahme-Abzweig ist eine Wasseruhr verbaut (nicht inert).	1	46

6.3 Nicht kritische Feststellungen

Die nicht kritischen Feststellungen und deren Zuordnung zu den einzelnen Teilnehmern sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 4: nicht kritische Feststellungen

Feststellung	Anzahl	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
n Die Abweichungen vom Probenahmeplan werden nicht ausreichend dokumentiert.	2	2, 3
n Das Probenahmesystem ist undicht.	6	6, 8, 31, 34, 49, 57
n Der Akku des Vor-Ort-Messgerätes ist nicht geladen.	1	27
n Der Sauerstoffgehalt wird nicht im Zeitverlauf, sondern nur 1x dokumentiert.	2	2, 25
n Der Wiederanstieg des Wasserspiegels im Pegelrohr nach dem Ausschalten der Pumpe wird nicht gemessen.	23	5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 18, 22, 25, 27, 28, 29, 34, 35, 40, 43, 45, 46, 47, 49, 52, 57
n Die Färbung und Trübung wird nicht in einen farblos-transparenten Glas, sondern in einem grauen Messbecher aus Plastik beurteilt.	1	5
n Die Rohrhöhe der GWMS über Geländeoberkante (üGOK) wird nicht gemessen und nicht dokumentiert.	43	2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 27, 29, 30, 32, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 52
n Eine Standard-Lösung für die Überprüfung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit.	1	7
n Ein Beladungsplan oder eine Geräteliste für die Grundwasserprobenahme fehlt.	3	8, 28, 57
n Färbung und Trübung werden ohne Schwarz-/Weiß-Karte (Hintergrund) beurteilt.	19	8, 10, 13, 15, 18, 26, 28, 29, 31, 34, 35, 37, 40, 41, 45, 47, 48, 49, 50
n Für die Überprüfung der Richtigkeit der Sauerstoff-Messung wird keine bzw. eine falsche Kontrollkarte mitgeführt.	1	27
n Akzeptanzkriterium zur Überprüfung der Richtigkeit der Sauerstoff-Messung fehlt.	1	38

6.4 Anmerkungen der Auditoren

Die Anmerkungen und deren Zuordnungen zu den einzelnen Teilnehmern sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 5: Anmerkungen der Auditoren

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
a An der Durchlaufzelle befindet sich ein Probenahme-Abzweig.	3	22, 27, 57
a Der Ableitschlauch ist zu kurz.	1	3
a Die Dokumentation der messtechnischen Rückführung ist nicht vor Ort dabei.	4	3, 5, 13, 15
a Die Durchlaufzelle läuft auf den Boden neben der GWMS aus (Ableitschlauch zu kurz, kein Auffangbehälter).	5	5, 9, 10, 29, 34
a Die Elektroden werden ständig umgesteckt.	1	13
a Die Geräte werden nicht gekennzeichnet und können u. a. nicht den Prüfdaten der messtäglichen Prüfungen zugeordnet werden.	1	3
a Die Geräteblindwerte werden nicht regelmäßig überwacht.	4	3, 7, 15, 28
a Für die in der Standard-Arbeitsanweisung genannten Normen ist kein Ausgabe-stand angegeben	1	31
a Die Redoxspannung wird nicht gemessen.	28	2, 5, 8, 12, 19, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 29, 32, 34, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 45, 46, 47, 49, 50, 52, 57
a Die Spritze wird nicht gespült.	10	10, 11, 15, 16, 19, 25, 28, 30, 32, 43

Tab. 6: Anmerkungen der Auditoren

Feststellung	Häufigkeit der Feststellungen	festgestellt bei Teilnehmer Nr.
a Ein 1 m langes Steigrohr zum exakten Einbau der Pumpe fehlt.	3	14, 18, 22
a Ein Hahn zur Regulation des Zuflusses in die Durchlaufzelle fehlt.	3	4, 32, 49
a Die Bedienungsanleitungen der Vor-Ort-Messgeräte liegen nicht vor.	8	8, 11, 21, 22, 33, 38, 45, 49
a Nicht vorgelegte Probengefäße für filtrierte Proben werden mit nicht filtriertem Wasser gespült.	3	5, 26, 31
a Im Laderaum befinden sich Cometpumpen mit Klebeband und Schläuchen (k wenn Verwendung für Altlastenbereich).	1	19
a Silikon- und Gummidichtungen befinden sich vor dem Probenahme-Abzweig.	1	3
a Die Kontrollkarten für Vor-Ort-Messgeräte sind nicht den eingesetzten Geräten zuzuordnen. Die Rückführbarkeit ist somit nicht gegeben.	1	1

6.5 Teilnehmerbezogene Anzahlen der Feststellungen

In der folgenden Tabelle sind die Feststellungen (kritisch, nicht kritisch, Anmerkungen) teilnehmerbezogen summiert. Vier Teilnehmer (Nr. 23, 24, 36, 38) konnten die Probenahme mangels geeigneter Probenahmetechnik nicht durchführen. Eine elektronisch steuerbare Pumpe fehlte und/oder es war anstatt Rohrsegmenten nur ein Schlauch als Steigleitung verfügbar.

Tab. 7: Anzahl der Feststellungen pro Teilnehmer

Teilnehmer Nummer	Feststellungen k-kritisch	Feststellungen n-nicht kritisch	Feststellungen a-Anmerkung	Feststellungen gesamt
1	9	0	1	10
2	12	3	1	16
3	10	2	5	17
4	10	1	1	12
5	12	2	4	18
6	10	2	0	12
7	13	3	1	17
8	13	4	2	19
9	16	1	1	18
10	10	2	2	14
11	12	2	2	16
12	7	1	1	9
13	18	3	2	23
14	13	1	1	15
15	11	3	3	17
16	6	1	1	8
17	9	2	0	11
18	19	3	1	23
19	18	1	3	22
20	9	1	1	11
21	8	1	1	10
22	11	2	4	17
24	6	1	1	8
25	3	3	2	8
26	7	1	2	10
27	15	4	1	20
28	14	3	3	20

Teilnehmer Nummer	Feststellungen k-kritisch	Feststellungen n-nicht kritisch	Feststellungen a-Anmerkung	Feststellungen gesamt
29	7	3	2	12
30	13	1	1	15
31	11	2	2	15
32	11	1	3	15
33	10	1	1	12
34	11	4	2	17
35	7	2	0	9
36	12	1	1	14
37	14	2	1	17
38	8	2	2	12
39	8	1	1	10
40	15	3	0	18
41	11	2	1	14
42	6	1	1	8
43	10	2	2	14
44	13	1	0	14
45	20	3	2	25
46	17	2	1	20
47	15	3	1	19
48	11	2	0	13
49	17	4	3	24
50	15	2	1	18
52	18	2	1	21
57	8	3	2	13

Bei sämtlichen Begutachtungen dokumentierten die Auditoren Feststellungen.

In Abb. 2 ist die Gesamtzahl der Feststellungen teilnehmerbezogen dargestellt. Abb. 3 veranschaulicht Einstufungen (kritisch, nicht kritisch, Anmerkung) der Feststellungen teilnehmerbezogen.

In Abb. 4 bis Abb. 6 ist die Anzahl der kritischen bzw. nicht kritischen Feststellungen bzw. der Anmerkungen in aufsteigender Reihenfolge jeweils bezogen auf den betreffenden Teilnehmer dargestellt

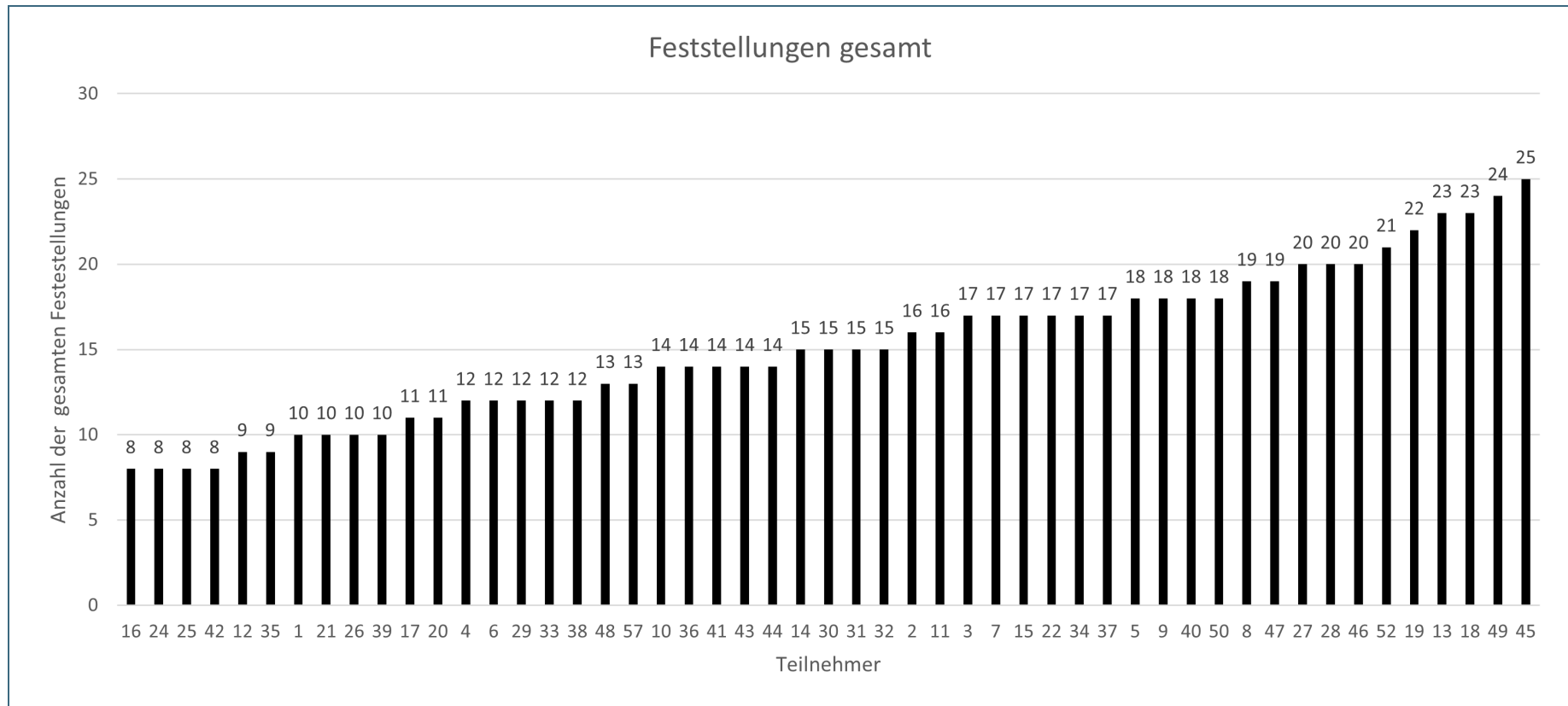


Abb. 2: Anzahl der Feststellungen pro Teilnehmer in aufsteigender Reihenfolge

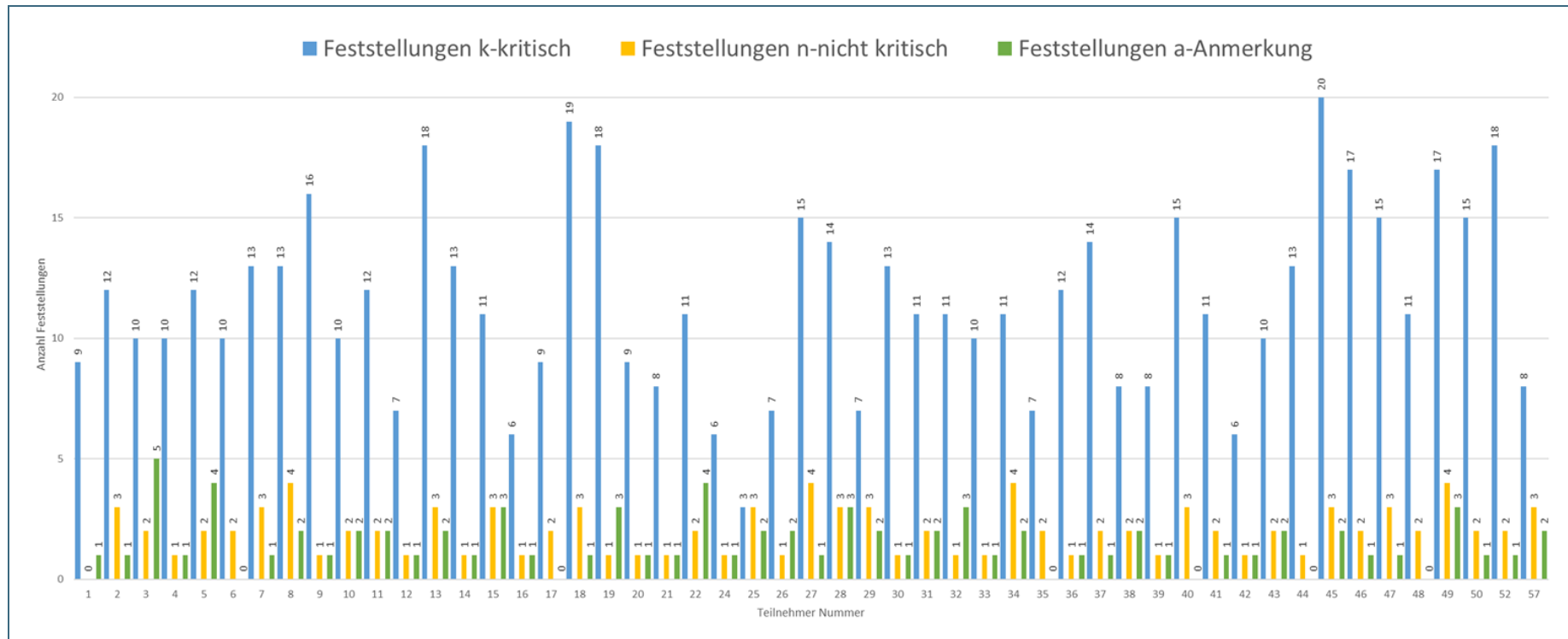


Abb. 3: Anzahl der Feststellungen pro Teilnehmer

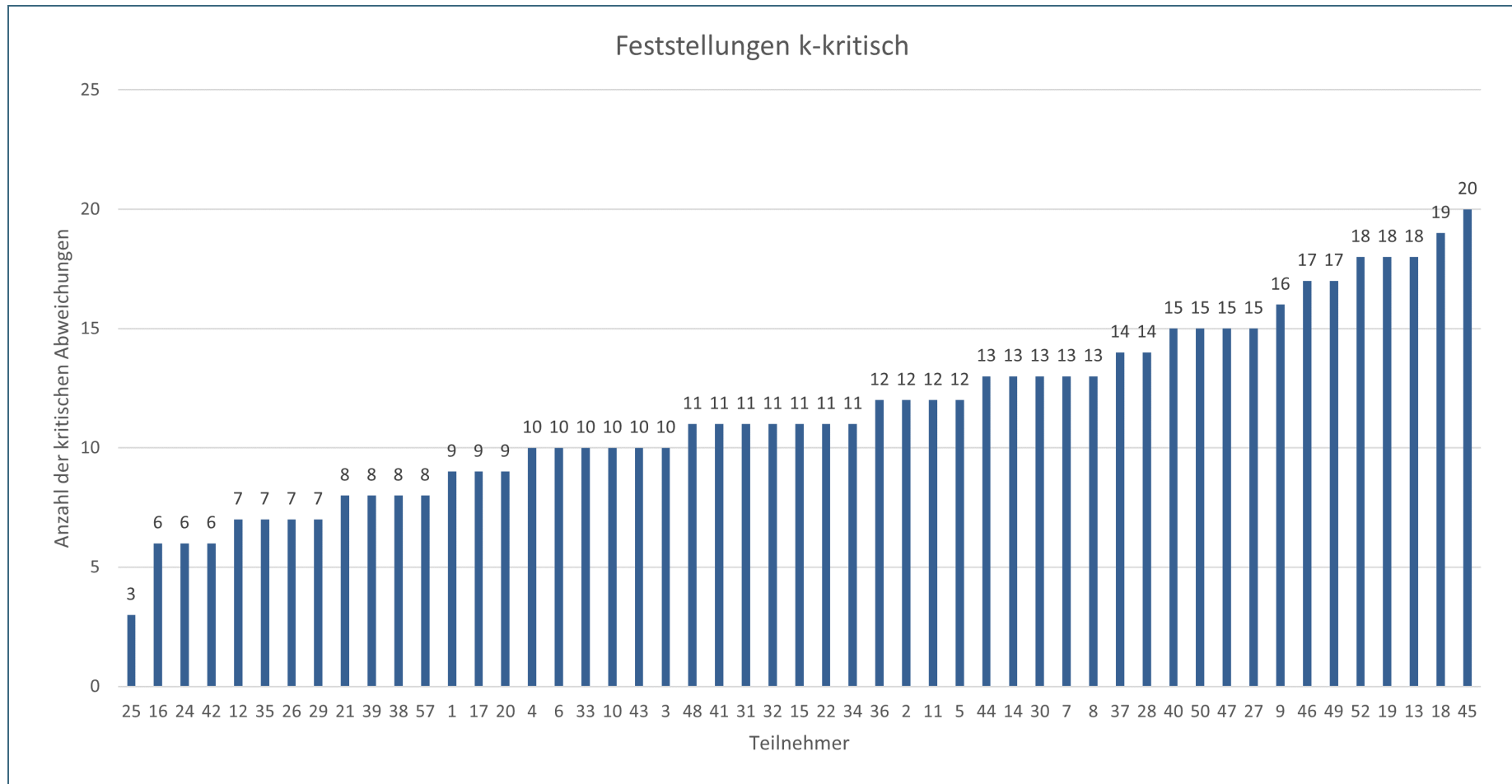


Abb. 4: Anzahl der kritischen Feststellungen pro Teilnehmer in aufsteigender Reihenfolge

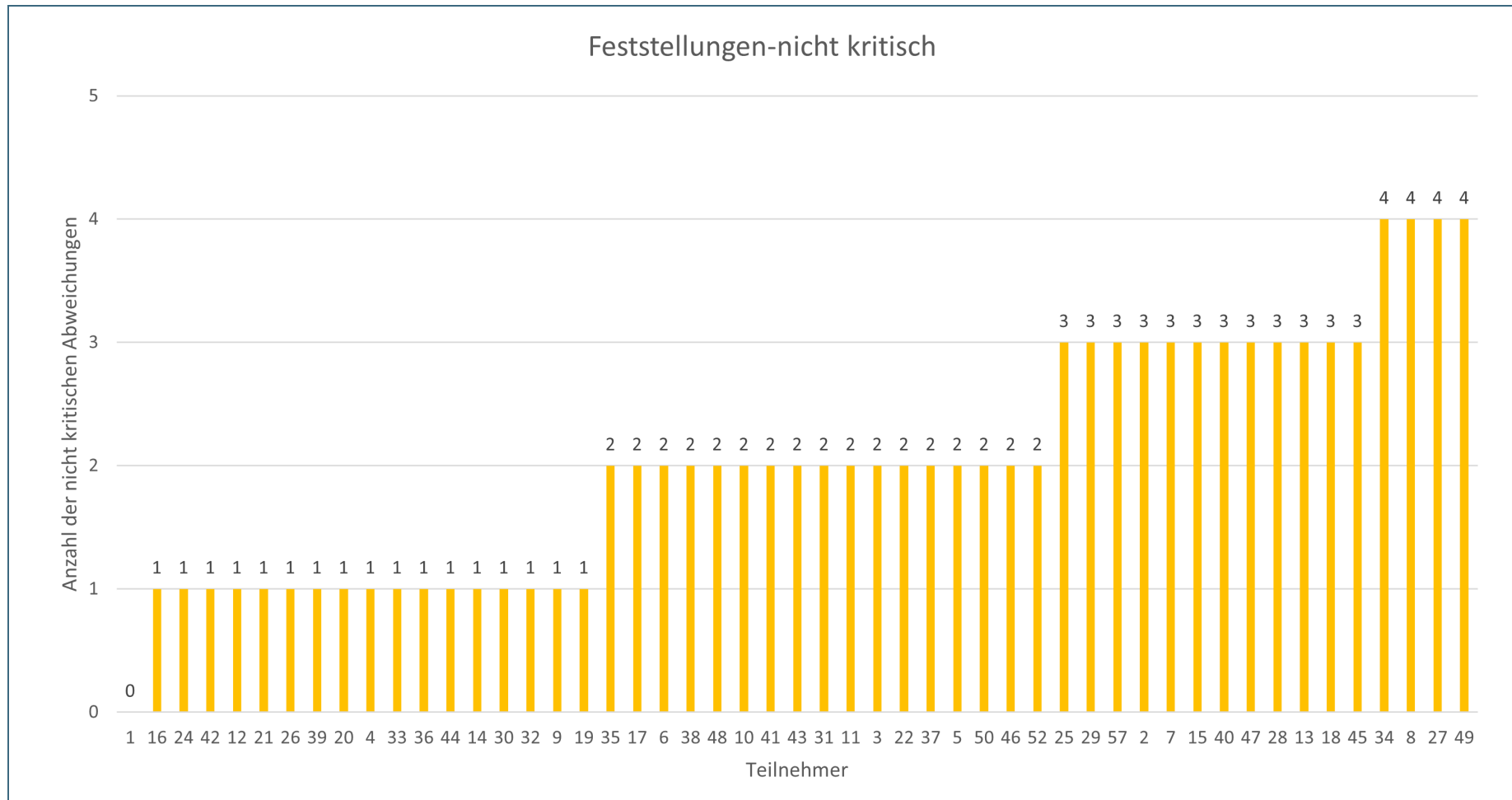


Abb. 5: Anzahl nicht kritischer Feststellungen pro Teilnehmer aufsteigend

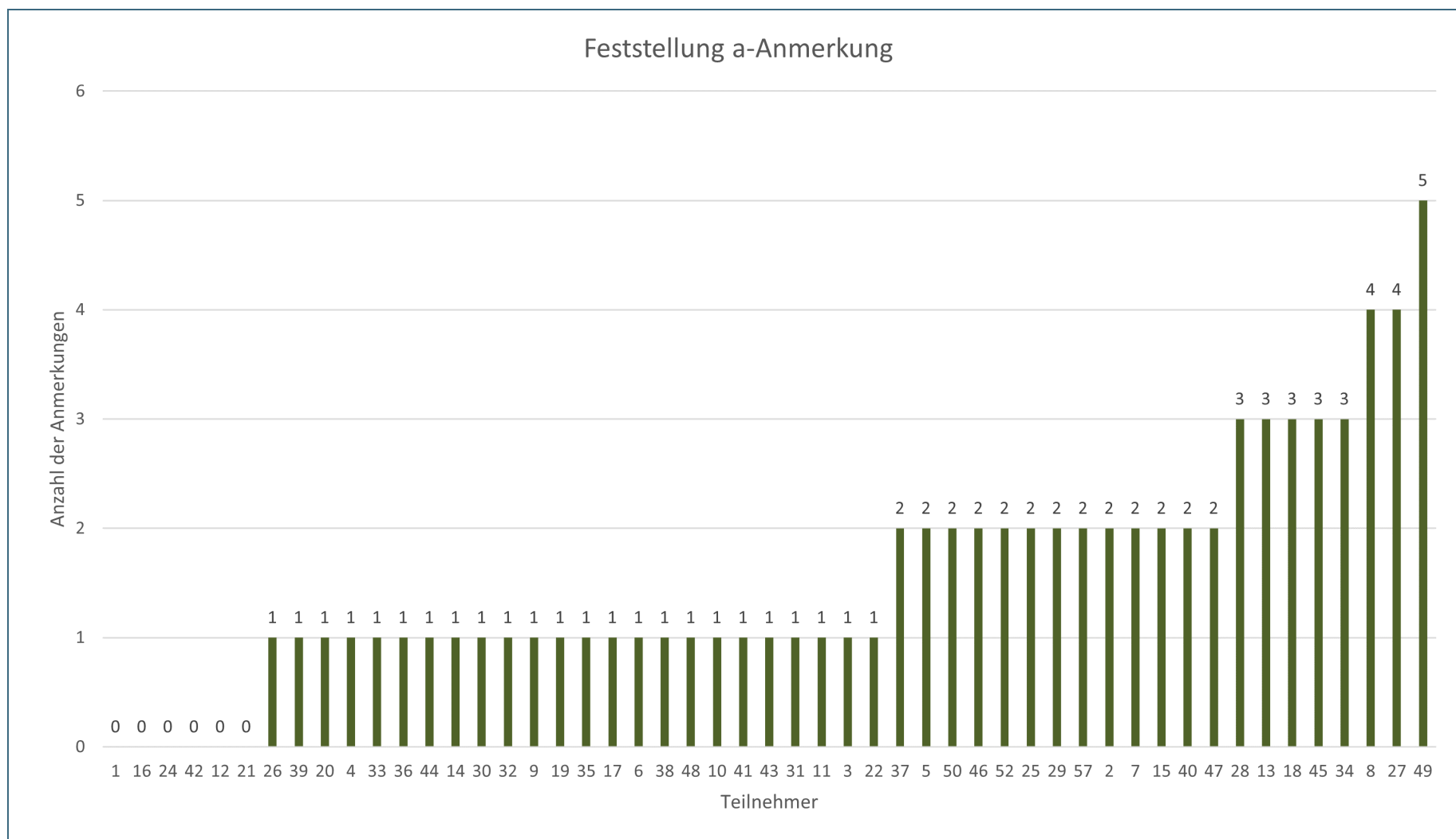


Abb. 6: Anzahl der Anmerkungen pro Teilnehmer in aufsteigender Reihenfolge

6.6 Zusammenfassung der Feststellungen in Kategorien

Im Folgenden sind die Feststellungen zusammenfassend kategorisiert. In der rechten Spalte wird auf die wichtigsten ersten Untergliederungspunkte der für die Untersuchungsstellen zentralen Norm DIN EN ISO/IEC 17025:2018 [8] verwiesen.

Tab. 8: Zuordnung der Feststellungen zu Unterabschnitten der DIN EN ISO/IEC 17025

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
a Für die in der Standard-Arbeitsanweisung genannten Normen ist kein Ausgabestand angegeben.	1	Dokumentenfehler 8.2
a Die Bedienungsanleitungen der Vor-Ort-Messgeräte liegen nicht vor.	8	Dokumentenfehler 8.2
k Auf dem Probenahmeprotokoll fehlt der Name des Probennehmers.	3	Dokumentenfehler 8.2
k Es wird nicht dokumentenecht mit Bleistift protokolliert.	2	Dokumentenfehler 8.2
k Die in der Standard-Arbeitsanweisung angeführten Normen und Merkblätter entsprechen nicht dem aktuellen Stand der Technik.	36	Dokumentenfehler 8.2
k Die Untersuchungsstelle verwendet für die Grundwasserprobenahme zwei verschiedene Arbeitsanweisungen / Ausgabestände.	1	Dokumentenfehler 8.2
k Vorgelegte Probenflaschen werden vor nicht vorgelegten Flaschen gefüllt.	10	Dokumentenfehler 8.2
k In den Probenahmeprotokollen wird Tippex verwendet und überschrieben.	1	Dokumentenfehler 8.2
n Abweichungen vom Probenahmeplan werden nicht ausreichend dokumentiert.	2	Dokumentenfehler 8.2
n Der Sauerstoffgehalt wird nicht im Zeitverlauf, sondern nur einmal dokumentiert.	2	Dokumentenfehler 8.2
n Ein Beladungsplan oder eine Geräteliste für die Grundwasserprobenahme fehlt.	3	Dokumentenfehler 8.2
a Silikon- und Gummidichtungen befinden sich vor dem Probenahme-Abzweig.	1	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2
k Am Probenahme-Abzweig wird ein Silikonschlauch verwendet.	1	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2
k An der Pumpe befindet sich ein Übergangsstück aus Messing.	4	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k An der Pumpe befindet sich ein gummiummanteltes Stromkabel Es ist wegen möglicher Querkontaminationen nicht geeignet.	7	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2
k Der Probenahme-Abzweig ist mit Hanf abgedichtet.	2	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2
k Die Pumpe besteht auch aus Messingteilen.	1	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2
k Die Pumpe ist mit einer verzinkten Kette gesichert.	1	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2
k Vor dem Probenahme-Abzweig am Ende der Steigleitung ist Gartenschlauch verbaut.	2	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2
k Vor dem Probenahme-Abzweig ist eine Wasseruhr verbaut (nicht inert).	1	Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem 6.3, 7.2
a Die Spritze wird nicht gespült.	10	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Bei Probenahme wird der Probenahme-Abzweig reguliert, aus- und angestellt.	14	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Verwendung eines Zwischengefäßes. Zusätzlich Blasenbildung in dem zu beprobenden Wasser.	1	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Keine Redoxpotentialsonde mitgeführt. Ausgangssignal der pH-Sonde irrtümlich für das Redoxpotential gehalten.	2	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Der Schlauch oder das Rohr wird beim Abfüllen in die Probe getaucht.	5	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Die Sonden stehen als Bündel in der Durchlaufzelle zusammen.	1	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Der Förderstrom der Pumpe wird zusätzlich mittels eines Ventils gedrosselt und dabei Druck im Probenahmesystem aufgebaut.	2	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Die Probenflasche wird als Zwischengefäß zum Aufziehen der Spritze verwendet.	1	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Die Spritze wird aus einem Zwischengefäß aufgezogen.	11	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k Die Spritze wird durch Ansaugen aus dem Probenahme-Abzweig mit Blasenbildung gefüllt.	6	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Die Spritze wird mit Blasenbildung gefüllt.	5	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Die vorgelegte Flasche wird gespült.	1	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Es bilden sich Blasen beim Abfüllen in die Probenflaschen.	2	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Der Probenehmer bemerkt nicht, dass das Leitfähigkeitsmessgerät dejustiert ist.	1	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Es wird auf die Filteröffnungen gefasst.	24	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
k Es wird bereits gepumpt, obwohl die Messgeräte noch nicht aufgebaut und in Funktion waren.	1	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
n Der Akku des Vor-Ort-Messgerätes war nicht geladen.	1	Fehlbedienungen, falsche Handhabung 6.2
a Die Dokumentation der messtechnischen Rückführung liegt nicht vor.	4	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
a Die Geräte werden nicht gekennzeichnet und können u. a. nicht den Prüfdaten der messtäglichen Prüfungen zugeordnet werden.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
a Die Rückverfolgbarkeit zwischen den Messgeräten und den Kontrollkarten ist nicht gegeben.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Auf den geöffneten pH-Pufferlösungen (Standards) ist kein Öffnungs- und/oder Haltbarkeitsdatum vermerkt.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Zur tendenzindizierten Auswertung der Kontrollmessungen am Sauerstoffgerät wird nur die Steilheit dokumentiert.	6	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Das Datum der letzten Kalibrierung ist nicht dokumentiert.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Referenzlösungen (Standards) sind nicht mit Öffnungs- bzw. Haltbarkeitsdatum beschriftet.	10	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Prüfung der Vor-Ort -Messgeräte erfolgte am Vortag der Probenahme.	5	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k Der für die Überprüfung der pH-Wert Kalibrierung eingesetzte Standard liegt außerhalb des kalibrierten Bereiches.	2	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Redoxpotentialsonde wird nicht messtäglich geprüft.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Rückführung der Referenzlösungen ist nicht nachvollziehbar.	7	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Temperaturreückführung erfolgt mit einem geeichten Referenzthermometer und nicht mit einem kalibrierten Thermometer mit gültigem Kalibrierschein.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Temperaturmessung ist nicht auf nationale Normale rückverfolgbar.	5	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Temperaturreückführung wird ohne kalibriertes Referenzthermometer durchgeführt oder sie fehlt gänzlich.	15	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Vor-Ort-Messgeräte werden nicht messtäglich geprüft.	2	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Wasseruhr bzw. das Durchflussmessgerät wird nicht rückgeführt.	15	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Eine Regelung zur Haltbarkeit der geöffneten Referenzlösungen (Standards) fehlt.	22	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Referenzlösungen (Standards) sind nicht rückführbar (NIST/Kalibrierung).	6	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Es sind nur abgelaufene Referenzlösungen vor Ort.	2	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Es sind nur die Kalibrierpuffer pH 4,01 und 7,00 vor Ort. Ein Kontrollstandard fehlt.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Zum Teil werden abgelaufene Referenzlösungen mitgeführt.	4	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Vor-Ort-Parameter-Prüfungen werden nicht tendenzindizierend ausgewertet.	7	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Nicht alle Vor-Ort-Parameter-Prüfwerte werden tendenzindizierend ausgewertet.	12	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Die Wasseruhr ist defekt.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k Es werden keine Referenzlösungen (Standards) mitgeführt.	4	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
k Prüfung des pH-Meters erfolgt mit einer Referenzlösung (Standard), mit der auch kalibriert wird. Ein dritter, unabhängiger Kontrollstandard fehlt.	2	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
n Eine Referenzlösung für die Überprüfung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit fehlt.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
n Für die Überprüfung der Sauerstoffsonde wird keine bzw. eine falsche Kontrollkarte mitgeführt.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
n Für die Überprüfung der Richtigkeit der Sauerstoff-Messung ist kein Akzeptanzkriterium festgelegt.	1	Kalibrier- und Rückführungsfehler 6.4, 6.5
a Geräteblindwerte werden nicht regelmäßig überwacht.	4	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Der GW-Stand wird während des Abpumpens nicht beobachtet bzw. nicht dokumentiert.	3	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Der Volumenstrom im Probenahme-Abzweig ist zu groß.	26	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Die " <u>Meniskus</u> -Befüll Methode" wird nicht angewendet.	28	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Die Ausbautiefe der GWMS wird nicht gemessen.	10	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Die Durchflussrate wird erst nach Aufforderung durch den Auditor ausgelitert.	1	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Das Grundwasser wird erst nach der Probenahme auf Färbung und Trübung überprüft.	2	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Es erfolgt keine Blindwertüberwachung der Probenahmetechnik.	14	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Die Einbautiefe der Pumpe ist falsch geplant.	1	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
k Im Probenahmeplan ist entgegen den Vorgaben des Veranstalters das hydrochemische Kriterium festgelegt.	1	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
n Der Wiederanstieg wird nicht gemessen.	23	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k Trotz der gegenüber dem vorliegenden Ausbauplan größeren Tiefe der Grundwassermessstelle, wird beabsichtigt, nach dem eigenen, unveränderten Probenahmeplan weiterzuarbeiten.	7	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
n Die Färbung und Trübung wird nicht im einen farblos-transparenten Glas, sondern in einem grauen Messbecher aus Plastik beurteilt.	1	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
n Die Rohrhöhe der GWMS üGOK wird nicht gemessen und nicht dokumentiert.	43	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
n Auf Färbung und Trübung wird ohne Schwarz-/Weiß-Karte (Hintergrund) geprüft.	19	Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet 7.2
a Nicht vorgelegte Probengefäße für filtrierte Proben werden mit unfiltriertem Wasser gespült.	3	Querkontaminationen 6.3
k Auf dem Boden des KFZ-Laderaums sind Ölflecken, und es riecht nach Treibstoff.	1	Querkontaminationen 6.3
k Das Stromaggregat steht in einem nicht abgedichteten Blechschrank im Laderaum.	1	Querkontaminationen 6.3
k Das Stromaggregat wird herausgezogen am offenen Laderaum betrieben.	2	Querkontaminationen 6.3
k Das Stromaggregat wird zu nah (4 m) an der GWMS betrieben.	1	Querkontaminationen 6.3
k Die Transportkiste für den Stromgenerator wird geöffnet als Tisch für die Probenkonservierung usw. benutzt (starker Treibstoffgeruch).	2	Querkontaminationen 6.3
k Der Probenahme-Abzweig wird nicht mehrminütig gespült.	15	Querkontaminationen 6.3
k Die Filter werden nicht ausreichend gespült.	5	Querkontaminationen 6.3
k Die Filter werden nicht gespült.	17	Querkontaminationen 6.3
k Im KFZ-Laderaum steht ein Stromaggregat in einer Kunststofftasche mit Reißverschluss (undicht).	1	Querkontaminationen 6.3
k Im KFZ-Laderaum steht ein Stromaggregat mit Probenahmegeräten, Probenbehältern usw. zusammen.	6	Querkontaminationen 6.3

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k Im Probenahmefahrzeug befinden sich eine Schaufel und ein Spaten mit Farbanstrich.	1	Querkontaminationen 6.3
k Im Schwarzteil des Transporters stehen eine Kühlbox und Probeneimer.	1	Querkontaminationen 6.3
k Im Schwarzteil des Anhängers steht ein Teleskop-schöpfer mit dem Stromaggregat zusammen.	1	Querkontaminationen 6.3
k In einem zweiten Probenahmefahrzeug steht ein Stromaggregat mit Probenahmegeräten zusammen.	1	Querkontaminationen 6.3
a An der Kiste mit der Durchlaufzelle befindet sich ein Probenahme-Abzweig.	3	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
a Der Ableitschlauch ist zu kurz.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
a Die Durchlaufzelle läuft auf den Boden neben der GWMS aus (Ableitschlauch zu kurz, kein Auffangbehälter).	5	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
a Die Elektroden werden ständig umgesteckt.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
a Die Redoxspannung wird nicht gemessen.	28	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
a 1 m lange Rohre zum exakten Einbau der Pumpe fehlen.	3	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
a Ein Hahn zur Regulation des Zuflusses in die Durchlaufzelle fehlt.	3	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
a Im KFZ-Laderaum befinden sich Cometpumpen mit Klebeband und Schläuchen (k wenn Verwendung für Altlastenbereich).	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Das Lotkabel ist zu kurz.	4	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Das Stromaggregat ist zu schwach (1.000 W).	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Das Durchflussmessgerät zeigt erst ab 0,5 l/s an. Messwerte unter 0,5 l/s werden nicht angezeigt.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Der Probenahme-Abzweig befindet sich nicht am Brunnenkopf.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k Der Probenahme-Abzweig ist undicht.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Der Probenahme-Abzweig passt nicht an die Steigleitung.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Der Probenahme-Abzweig zieht beim Öffnen Luft.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Der Probenahme-Abzweigschlauch dient bis zur Probenahme als Zuleitung zur Durchlaufzelle.	3	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Die Maße des Probenahmeschlauchs sind ungeeignet. Der Innendurchmesser ist zu groß oder der Schlauch ist zu lang.	2	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Die Durchlaufzelle ist nicht gegen Umgebungsluft abgeschlossen.	14	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Die Durchlaufzelle läuft über.	10	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Die Durchlaufzelle steht unter Druck und läuft über.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Die Durchlaufzelle steht unter Druck.	5	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Die Kühlakkus der teilnehmenden Untersuchungsstelle sind nicht kalt.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Der Förderstrom der Pumpe wird mittels eines Ventils gedrosselt und dabei Druck im Probenahmesystem aufgebaut.	3	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Die Tauchpumpe ist nicht elektronisch steuerbar.	2	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Ein Abfüllschlauch am Probenahme-Abzweig fehlt. Das Wasser läuft aus dem Hahn direkt in die Probengefäße.	2	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Es ist kein geeigneter Eimer o. ä. zum Auslitern vor Ort.	2	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Maximal können 10 l/min gepumpt werden, sonst fällt das Stromaggregat aus.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k Es können maximal 13,3 l/min gefördert werden, da sonst die Durchlaufzelle im Hauptstrom überläuft.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Luftblasen wandern im Ableit- und Durchlaufzellenschlauch.	3	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Nur 10 m Steigrohre werden mitgeführt. Die Pumpe wird in dieser zu geringen Tiefe eingebaut.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Im Probenahme-Abzweigschlauch wandern Blasen.	2	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Im Probenahme-Schlauch befindet sich Luft, weil der Innendurchmesser zu groß ist.	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k In der Durchlaufzelle entstehen Luftblasen.	5	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k In der Durchlaufzelle stehen die Elektroden auf dem Boden auf.	5	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k In der Zuleitung zur Durchlaufzelle stehen permanent Luftblasen.	2	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Die Untersuchungsstelle ist nicht darauf eingerichtet, den Volumenstrom auszulitern (größtes mitgeführtes Gefäß hat 2 l Volumen)	1	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
n Das Probenahmesystem ist undicht.	6	Technische Unzulänglichkeiten 6.4
k Verockerungen und Verschmutzungen am Probenahme-Abzweig.	2	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k An den Steigrohren befinden sich Klebebandreste.	4	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k An der Pumpe klebt Klebeband.	8	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Das Probenahme-Abzweigrohr ist oxydiert, hat Patina und ist durch Abflammen porös.	3	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Das Kabel der Pumpe wird über den Boden gezogen und verschmutzt.	4	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Das Übergangsstück bzw. die Kupplung zum Steigrohr haben eine Patina (verockert oder Biofilm).	2	Verschmutzungen 6.3, 7.4

Fortsetzung Tab. 7

Feststellungen	Anzahl	Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018
k Der Probenahmeschlauch ist alt und verfärbt.	2	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Der Probenahmeschlauch/das Probenahmerohr wird außen nicht gereinigt.	12	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Der Filter wird in den Abwassereimer getaucht und dennoch weiter zur Filtration genutzt.	1	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Der Filter wird mit einer Öffnung auf den Tisch gelegt.	6	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Der Membrankopf der Sauerstoffelektrode ist stark korrodiert.	1	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Der Probenkühlschrank ist verschmutzt.	1	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Der Zulauf zum Probenahme-Abzweig ist mit Klebeband abgedichtet.	1	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Die Steigrohre sind außen verschmutzt.	2	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Die Steigrohre sind verockert.	3	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Die Steigrohrenden sind mit dem Boden in Kontakt geraten und verschmutzt.	1	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Es befindet sich Klebeband am Kabel der Pumpe.	6	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Es wird versucht, das Kabel der Pumpe mit Klebeband an die Steigrohre zu fixieren.	1	Verschmutzungen 6.3, 7.4
k Lotkabel auf den Boden gelegt und wieder in die GWMS gelassen.	8	Verschmutzungen 6.3, 7.4

In der folgenden Tabelle sind die Gesamtzahlen der Feststellungen je Kategorie zusammengefasst.

Tab. 9: In Kategorien zusammengefasste Anzahl Feststellungen

Kategorie / Punkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018	Anzahl
Verschmutzungen / 6.3, 7.4	68
Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem / 6.3	34
Querkontaminationen / 6.3	59
Dokumentenfehler / 8.2	69
Kalibrier- und Rückführungsfehler / 6.4, 6.5	141
Fehlbedienungen, falsche Handhabung / 6.2	88
Technische Unzulänglichkeiten / 6.4	128
Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet / 7.2	183

Die folgende Abb. 7 stellt die Kategorien der Feststellungen und ihre prozentualen Auftrittshäufigkeiten als Tortendiagramm dar.



Abb. 7: Kategorien der Feststellungen und ihre prozentuale Auftrittshäufigkeit

Fotobeispiele zu den jeweiligen Feststellungskategorien zeigen die nachfolgenden Abb. 8 bis Abb. 14.



Abb. 8: Fotobeispiel zur Kategorie „Verschmutzungen“ – verschmutzte Steigrohre



Abb. 9: Fotobeispiel zur Kategorie „Querkontaminationen“ – kraftstoffbetriebenes Stromaggregat zusammen mit Probenahmegeräten im KFZ-Laderaum



Abb. 10: Fotobeispiel zur Kategorie „falsche Werkstoffe am Probenahmesystem“ – Messingteile vor dem Probenahme-Abzweig



Abb. 11: Fotobeispiel „Fehlbedienungen, falsche Handhabung“ – Lufteintrag in Spritze



Abb. 12: Fotobeispiel Kategorie „Kalibrier- und Rückführfehler“ – abgelaufene Standards



Abb. 13: Fotobeispiel „Technische Unzulänglichkeiten“ – Lufteintrag in Durchlaufzelle



Abb. 14: Fotobeispiel zur Kategorie „Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet“ –Miniskus-Befüllmethode nicht angewendet und zu hoher Volumenstrom

6.7 Inhaltliche Bewertung der Probenahmeprotolle

6.7.1 Erfüllung der Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025:2018

Anhand der folgenden Anforderungen der Norm DIN EN ISO/IEC 17025:2018 [8] an die Protokollierung wurden die Probenahmeprotokolle der Teilnehmer inhaltlich geprüft und bewertet (vollständige Erfüllung entspricht einem Erfüllungsgrad von 100 %):

- Verweis auf Probenahme (PN)-Verfahren (z. B. Normen)
- Datum der PN
- Uhrzeit der PN
- Probenummer
- Probenmenge
- Bezeichnung des Probenmaterials
- Name Probenehmer
- Probengeräte
- Umgebungsbedingungen
- Transportbedingungen
- Lageplan
- Fotos
- Schichtenverzeichnis
- Abweichungen vom PN-Verfahren
- Abweichungen vom PN-Plan

Die Probenahmeprotokolle der Teilnehmer, die aufgrund technischer Probleme keine Probenahme durchführen konnten (Nr. 20, 24, 36, 38), wurden mit „0 %“ bewertet, da leere Probenahmeprotokolle zu einer Fehlbewertung führen würden.

Abb. 15 zeigt den Grad der inhaltlichen Erfüllung der Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025:2018.

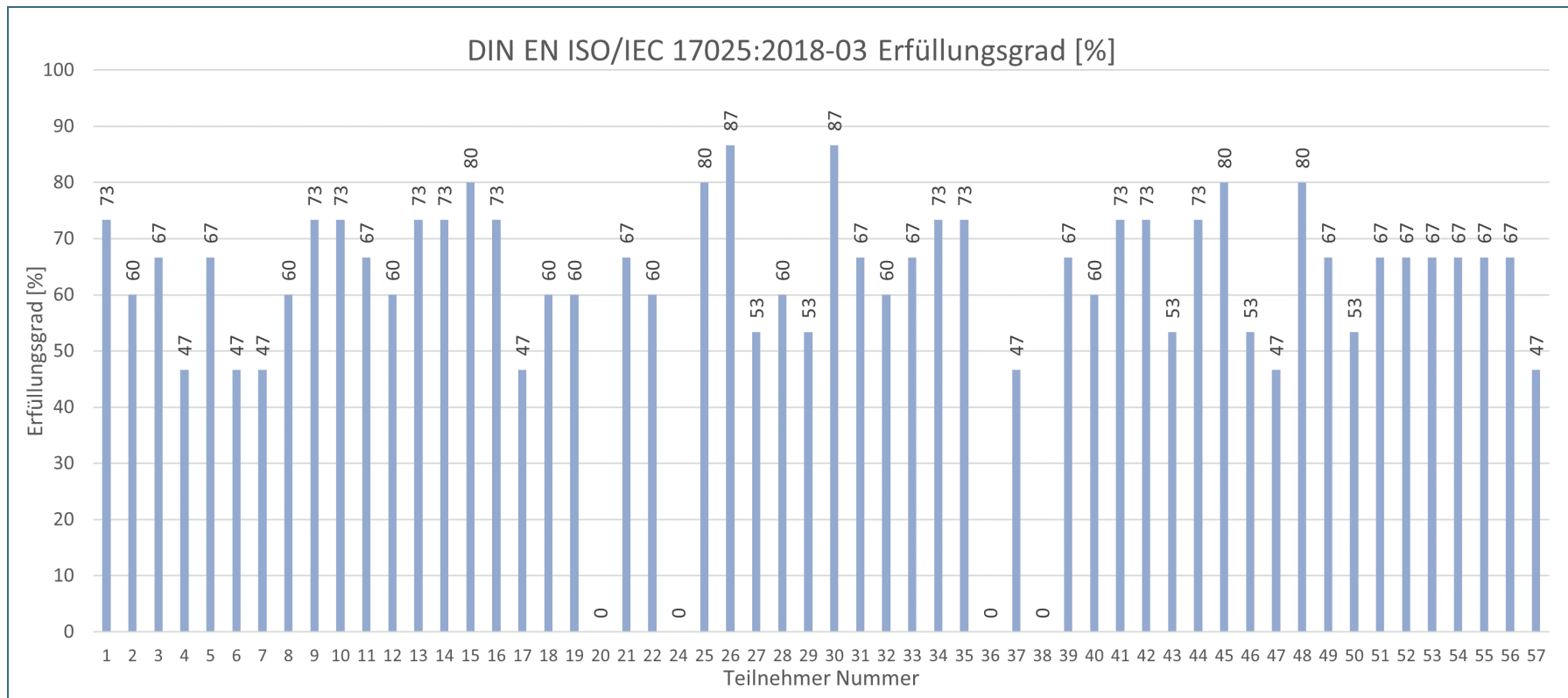


Abb. 15: Erfüllung der DIN EN ISO/IEC 17025-Anforderungen an die Protokollierung

6.7.2 Erfüllung der Anforderungen des LfU-Merkblattes Nr. 3.8/6

Anhand der folgenden Anforderungen des LfU-Merkblattes Nr. 3.8/6:2023 [6] wurden die Probenahmeprotokolle der Teilnehmer inhaltlich geprüft und deren prozentuale Erfüllungsgrade ermittelt:

- Datum,
- Uhrzeit Beginn, Uhrzeit Ende,
- Probenbezeichnung,
- Nr. der Probe innerhalb PN-Kampagne (1 v. X),
- Anlass der Untersuchung,
- Bezeichnung der Messtelle, Nr., Art der PN-Stelle,
- Objektzustand / Beeinträchtigungen PN-Stelle,
- Art der Probengewinnung,
- Probenahmegerät,
- Ruhewasserspiegel, Sohltiefe,
- zusätzlich: Standrohrhöhe,
- zusätzlich: Abschluss,
- Zustand der GWMS,
- Förderrate,
- Einhängetiefe d. Pumpe,
- Förderdauer,
- Max. Absenkung,
- Gesamtfördervolumen,
- Aufschwimmende Phase,
- Schichtdicke Phase,
- Lufttemperatur,
- Grundwassertemperatur,
- Witterung am Probenahmetag,
- Witterung an den letzten drei Tagen,
- Geruch, Färbung, Trübung, Bodensatz,
- Basenkapazität bis pH 8,2 (KB 8,2),
- Wiederanstieg des GW-Spiegels,
- Auftraggeber / Institution,
- Verantwortlicher Probenehmer,
- Probenehmer Unterschrift,
- Verlauf der Vor-Ort -Parameter,
- Zeit,
- abgesenkter Grundwasserstand,
- Förderrate,
- Pumpvolumen,
- Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Redoxspannung,

- Bemerkung,
- Probenbehandlung / Probenbehälter,
- Parameter (Gruppe),
- Filtration (ja/nein Porenweite),
- Konservierungsmittel Art, Konservierungsmittel Menge,
- Material/Volumen vom Probenbehälter,
- Material/Volumen vom Deckel/Septum,
- Füllgrad bei leichtflüchtigen Parametern,
- Kurier,
- Transportbedingungen,
- Weiteres (z.B. Blindproben nach Reinig),
- Übergabe an Untersuchungsstelle,
- Datum/Uhrzeit,
- Analysenregister-Nr.,
- Fachgerecht (gekühlt, dunkel, dicht, etc.),
- Untersuchungsstelle/Labor,
- Sachbearbeiter,
- Untersuchungsstelle/Labor Unterschrift, AG/Institution
- Verantwortlicher Probenehmer Name, AG/ Institution
- Probenehmer Unterschrift

Das LfU-Merkblatt 3.8/6 [\[6\]](#) verlangt eine sehr detaillierte Probenahmedokumentation. Keine der Untersuchungsstellen erfüllte diese Anforderungen voll umfänglich.

Abb. 16 zeigt den Grad der Erfüllung der inhaltlichen Vorgaben des LfU-Merkblattes 3.8/6 [\[6\]](#).

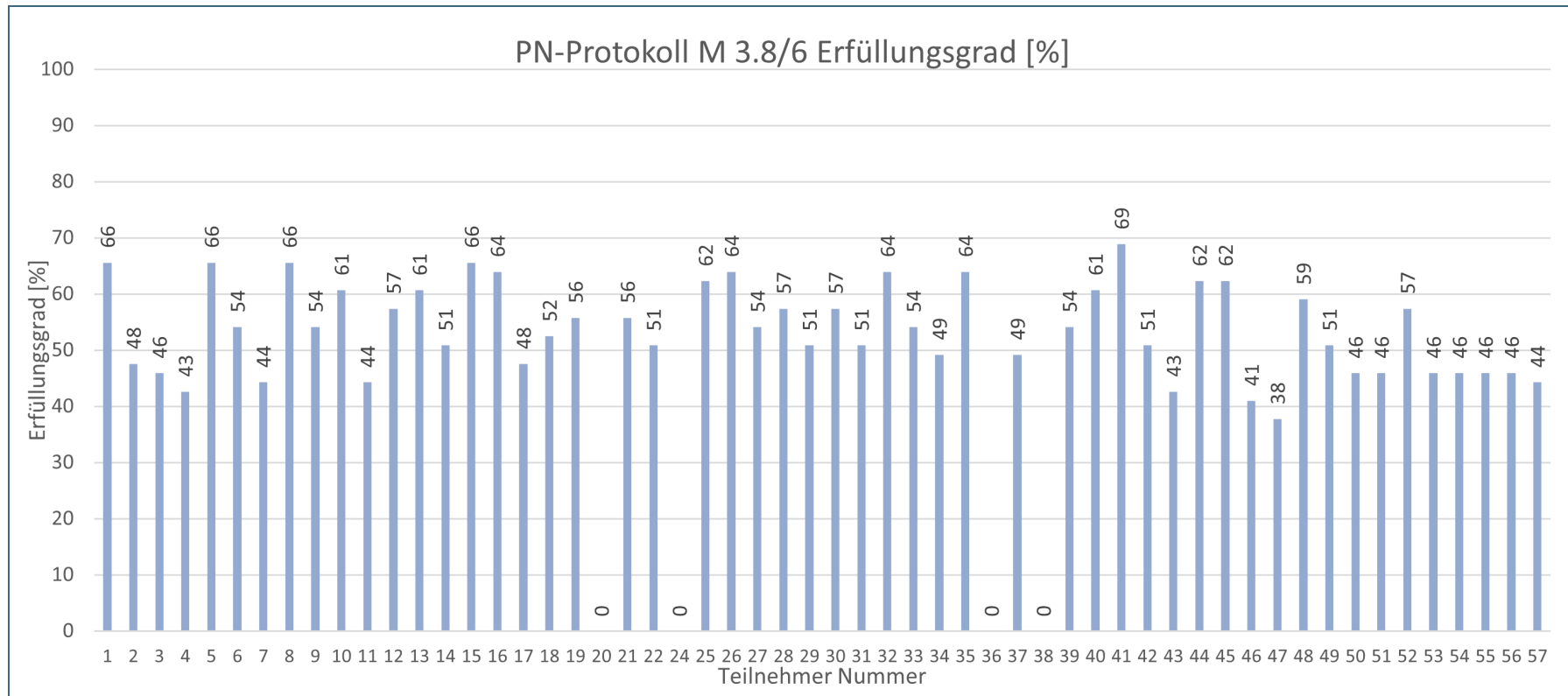


Abb. 16: Umsetzung der Anforderungen des LfU Merkblattes Nr. 3.8/6

6.8 Bewertung der geloteten Ruhewasserspiegel

Bei Grundwasserprobenahmen ist die Ermittlung und Dokumentation des Ruhewasserspiegels bezogen auf die Rohroberkante (ROK, auch mit Pegeloberkante oder Messpunkt bezeichnet) erforderlich.

Durch die ständige Entnahme von rund 10 l/min für die Parallelmessung der Vor-Ort-Parameter war der Grundwasserstand dauerhaft um etwa 0,1 m abgesenkt. Dieser abgesenkte Grundwasserspiegel stellte den ungefähren, zu ermittelnden Sollwert dar. Die Lage des Grundwasserspiegels wurde von den Auditoren kontinuierlich mittels einer in den Pegel eingehängten Sonde gemessen und von einem eingebauten Datenlogger aufgezeichnet.

Aus räumlichen Gründen war bei der Begutachtung der Teilnehmerteams, die eine elektronisch steuerbare Drei-Zoll-Pumpe einsetzten, keine Tauchpumpe zur parallelen Grundwasserförderung für die Vergleichsmessung der Vor-Ort-Parameter durch die Auditoren in die Messstelle eingehängt. Deshalb liegen in diesen Fällen keine Vergleichs-Messergebnisse vor.

In der folgenden Abb. 17 sind die von den Teilnehmern gemessenen Ruhewasserspiegel teilnehmerbezogen dargestellt. Teilnehmer Nr. 24 hat den Ruhewasserspiegel nicht ermittelt und kein Probenahmeprotokoll erstellt, da die Probenahme abgebrochen wurde, weil die betreffende Untersuchungsstelle nicht über eine elektronisch steuerbare Pumpe verfügte.

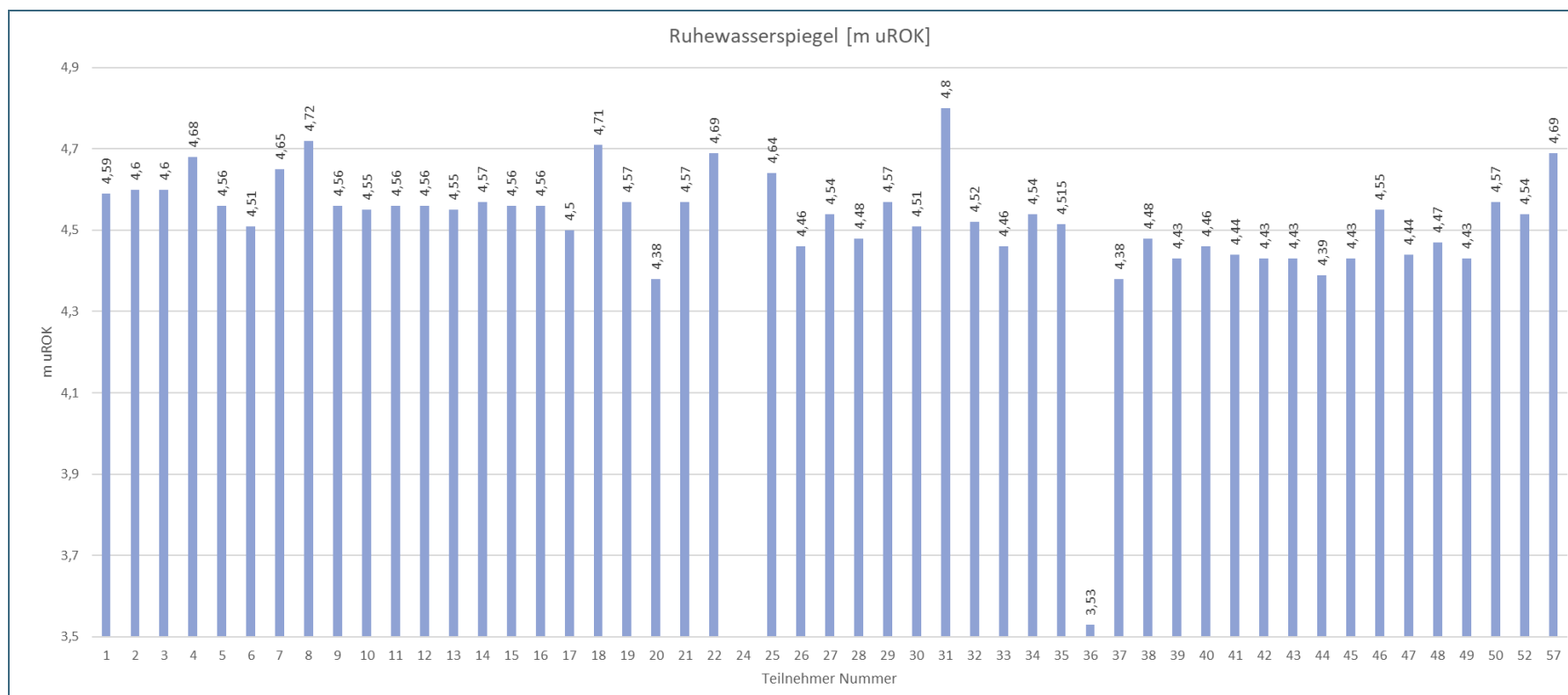


Abb. 17: Von den Teilnehmern gemessene Ruhewasserspiegel

6.9 Bewertung der protokollierten Rohrhöhen

Die Rohrhöhe ist der senkrechte Abstand zwischen der Geländeoberkante (GOK) und der Oberkante des Pegelrohres bei geöffneter Klappe bzw. Verschlusskappe der Grundwassermessstelle. Im LfU-Merkblatt M 3.8/6 [6] wird empfohlen, diese Rohrhöhe zu messen und zu dokumentieren. Sollte die tatsächliche Rohrhöhe vor Ort von der im Ausbauplan angegebenen abweichen (wie im vorliegenden Fall um rund 40 cm), ist der gesamte Ausbauplan anzuzweifeln. Das hat schwerwiegende Folgen für den Probenahmeplan. Er muss hinterfragt und in Absprache mit dem Auftraggeber überarbeitet werden.

Übereinstimmend mit dem Original des Ausbauplans war die Rohrhöhe in dem für die Teilnehmer-Unterlagen überarbeiteten Ausbauplan unzutreffend angegeben. Von einer Korrektur des Ausbauplans für die Teilnehmer-Unterlagen wurde abgesehen, da diese den Messpunkt rund 40 cm nach unten verschoben hätte. Dies hätte Auswirkungen auf alle weiteren Tiefenangaben im Original des Ausbauplans gehabt.

Die tatsächliche Rohrhöhe wurde von sieben Teilnehmerteams (Nr. 1, Nr. 5, Nr. 9, Nr. 26, Nr. 28, Nr. 31, Nr. 35) überprüft und dokumentiert. Drei weitere Teilnehmer (Nr. 15, Nr. 44, Nr. 48) protokollierten ebenfalls eine Rohrhöhe. Deren Aufzeichnungen trafen jedoch nicht zu. Möglicherweise wurde die Rohrhöhe in diesen Fällen aus dem Ausbauplan übernommen oder nur geschätzt.

In Abb. 18 sind die dokumentierten Rohrhöhen teilnehmerbezogen dargestellt.

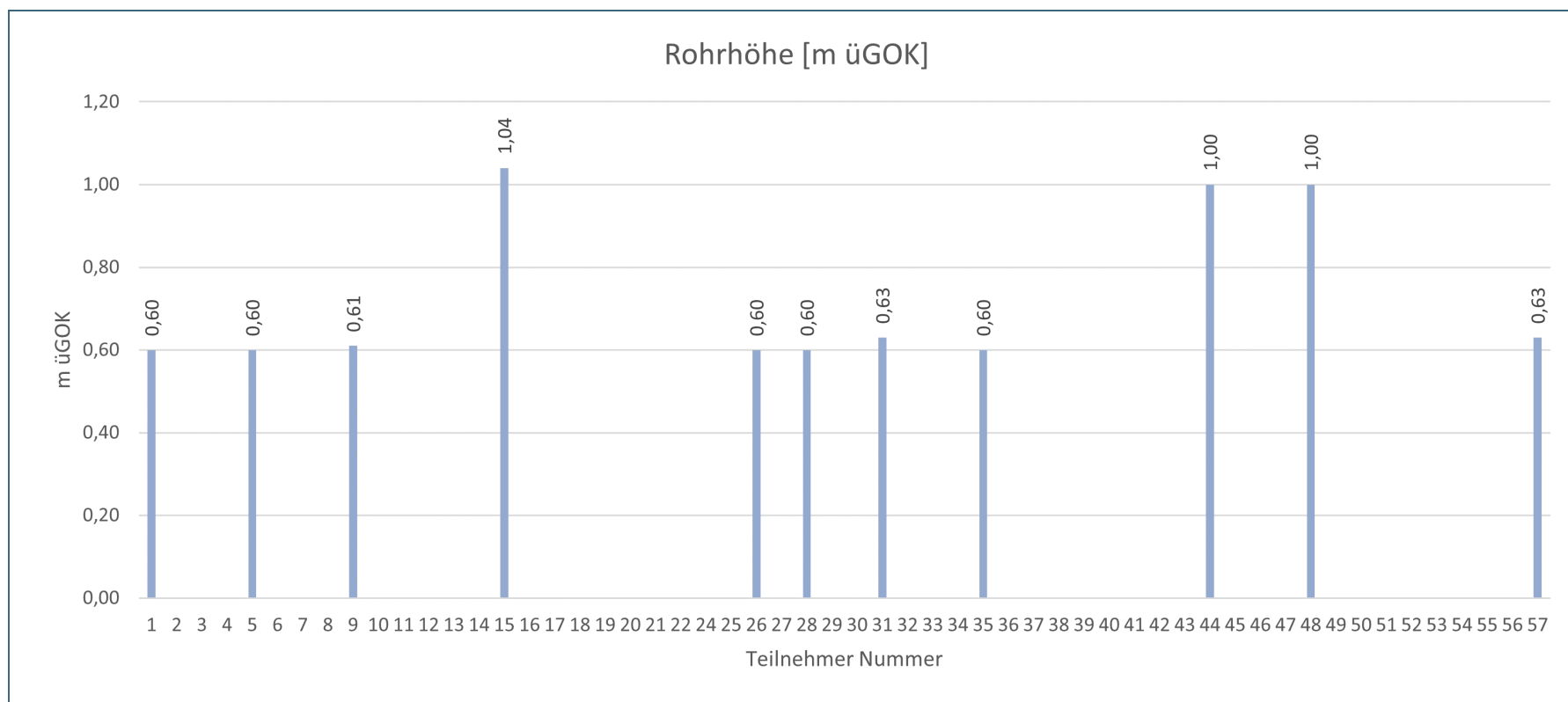


Abb. 18: Von den Teilnehmern dokumentierte Rohrhöhen

6.10 Bewertung der Lotung der Tiefe der Grundwassermessstelle

Wie im Abschnitt 5.1 erläutert, wurde die Tiefe der GWMS in dem für die Teilnehmer-Unterlagen überarbeiteten Ausbauplan mit 27 m angegeben, um zu überprüfen, ob die Teilnehmer das vor der Probenahme abzapfende Grundwasservolumen richtig gemäß DIN 38402-13 :2021 [3] berechnen. Laut dem Original des Ausbauplans hat die GWMS eine Tiefe vom 50 m unter Rohroberkante (uROK).

10 Teilnehmer loteten die Tiefe der Messstelle nicht.

Teilweise wurden die unzutreffenden Daten aus dem Ausbauplan ungeprüft übernommen.

Bei den Teilnehmern Nr. 6, Nr. 8 und Nr. 50. waren die mitgeführten Lote zu kurz. Führt ein Team nur ein Lot mit einer Länge von 30 m mit, wurde das nicht als regelwerkswidrig gewertet, weil laut dem überarbeiteten Ausbauplan nicht mit einer größeren Tiefe zu rechnen war.

Zwei Teilnehmer (Nr. 42, Nr. 52) dokumentierten die Tiefe der Messstelle mit > 51 m.

Die übrigen Teilnehmer stellten zutreffend fest, dass die Messstelle unterhalb von rund 49,3 m uROK verschlammte. Die Ergebnisse hängen in erster Linie vom Geschick der lotenden Person ab.

In Abb. 19 sind die geloteten Tiefen der Grundwassermessstelle teilnehmerbezogen dargestellt.

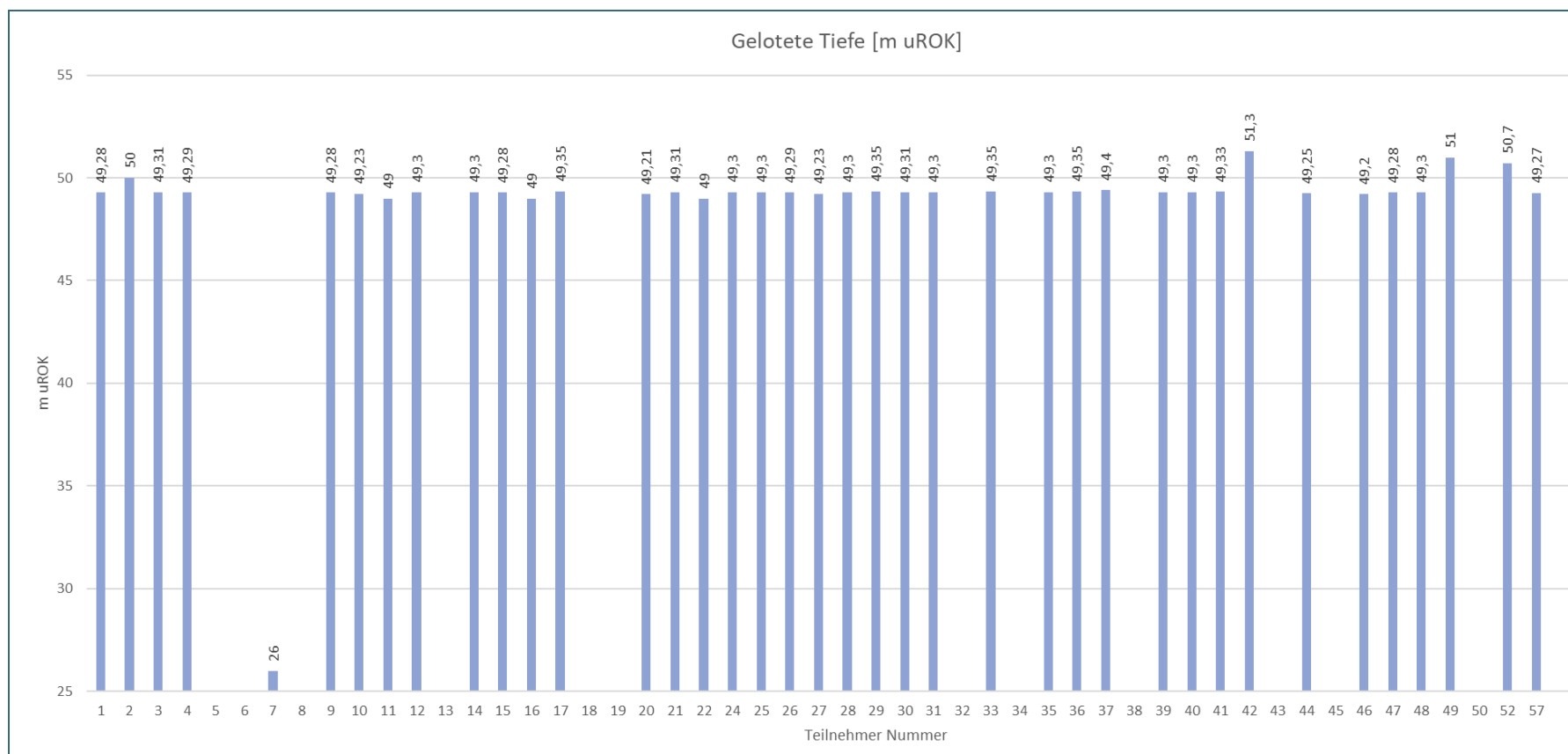


Abb. 19: Von den Teilnehmern dokumentierte Tiefe der Grundwassermessstelle

6.11 Bewertung der Prüfung des Grundwasserwiederanstieges

Laut AQS Merkblatt P-8/2:2023 [5] „... muss mindestens die Messung des Grundwasserstandes vor und nach dem Abpumpvorgang sichergestellt sein“.

Gemäß DIN 38402-13 :2021-12 [3] soll „nach jedem Abpumpen der Wiederanstieg des Grundwasserspiegels aufgezeichnet werden, wenn ergänzende Informationen zur hydraulischen Situation der Probenahmestelle gewonnen werden sollen“.

Das Musterprobenahmeprotokoll im Anhang 4 des LfU-Merkblattes 3.8/6:2023 [6] sieht vor zu protokollieren, ob der Grundwasserspiegel nach dem Ende des Abpumpvorgangs wieder ansteigt.

11 Teilnehmer (21 %) prüften, ob der Grundwasserspiegel nach der Probenahme wieder anstieg.

7 Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen und Laboranalysen

7.1 Physikalisch-chemische Vor-Ort-Parameter

7.1.1 Vergleichsstandardabweichungen, Mittelwerte und Spannweiten

Die auf den jeweiligen robusten Mittelwert bezogenen und auf diesen normierten relativen Vergleichsstandardabweichungen der Teilnehmer in Prozent sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 10: rel. Vergleichsstandardabweichungen der Vor-Ort-Parameter der Teilnehmer in %

Temperatur	pH-Wert	Spezif. elektr. LF	Redoxpotential	Sauerstoffgehalt
1,48	1,43	3,76	18,57	32,06

Tab. 11 stellt Mittelwerte und Spannweiten gegenüber.

Tab. 11: Mittelwerte und Spannweiten der Ergebnisse der Vor-Ort-Parameter

Untersuchungsparameter	Mittelwert			Spannweite		
	Teilnehmer*	Vergleichs-PN	Auditor	Teilnehmer	Vergleichs-PN	Auditor
Temperatur in °C	12,5	12,6	12,5	4,7	0,4	0,4
Sauerstoff in mg/l	1,20	0,93	1,09	9,83	0,10	0,56
pH-Wert	7,19	6,89	7,22	1,61	0,73	0,13
Spez. elektr. Leit. in µS/cm	1003	990	1025	4160	194	143
Redoxpotential in mV	366	407	448	303	160	49

* robuste Gesamtmittelwerte der Teilnehmer
Vergleichs-PN: Vergleichsprobenehmersteam

Um einer möglichen Verzerrung der Mittelwerte der Teilnehmer durch einzelne Ausreißer entgegenzuwirken, wurden in der Tabelle 12 die robusten Gesamtmittelwerte der Messwerte der Teilnehmer mit den arithmetischen Mittelwerten der Messwerte des Vergleichsprobenehmersteams und denen des Auditors verglichen. Beim Vergleichsprobenehmersteam und beim Auditor gab es keine extremen Ausreißer.

Abgesehen vom Untersuchungsparameter Redoxpotential stimmen die robusten Gesamtmittelwerte der Teilnehmer gut mit den Mittelwerten des Auditors überein. Die Mittelwerte des Vergleichsprobenehmersteams weichen teilweise etwas von diesen robusten Gesamtmittelwerten ab, liegen aber innerhalb des erwartbaren Streubereiches.

Erwartungsgemäß sind die Spannweiten der Teilnehmer bei den Vor-Ort-Parametern deutlich größer als die des Vergleichsprobenehmerteams und die der Vergleichsmessungen des Auditors. Bemerkenswert ist, dass der vergleichsmessende Auditor den pH-Wert, die spezifische elektrische Leitfähigkeit und das Redoxpotential deutlich präziser gemessen hat als das Vergleichsprobenehmerteam. Ebenfalls bemerkenswert ist die äußerst geringe Streuung der Messergebnisse der Sauerstoffkonzentration des Vergleichsprobenehmerteams. Bei den Temperaturmessungen erzielten der Auditor und das Vergleichsprobenehmerteam dieselbe Spannweite von 0,4 °C.

Die enorme Spannweite der elektrischen Leitfähigkeit der Teilnehmer von 4160 µS/cm wurde durch zwei Ausreißer verursacht: Durch den sehr hohen Messwert des Teilnehmers Nr. 34 sowie durch den extrem niedrigen Messwert 0,4 µS/cm des Teilnehmers Nr. 39, dessen Durchlaufmesszelle leergelauften war.

7.1.2 Messergebnisse Temperatur

Die Temperatur hat einen erheblichen Einfluss auf die Messergebnisse der Vor-Ort-Parameter. Sie ist auch für deren Plausibilisierung und Interpretation von wesentlicher Bedeutung. Deshalb muss die Temperaturmessung, wie die Messungen anderer Vor-Ort-Parameter, messtechnisch (auf nationale Standards) rückgeführt sein.

In Abb. 20 sind die von den Teilnehmern gemessenen Temperaturen denen des Auditors zum Zeitpunkt der Probenahme graphisch gegenübergestellt. Bei drei Teilnehmern (Nr. 14, Nr. 21, Nr. 39) wichen die gemessenen Temperaturen deutlich vom robusten Gesamtmittelwert des Teilnehmerfeldes (12,51 °C) wie auch von der jeweiligen Vergleichsmessung des Auditors ab.

Die statistische Auswertung der gemessenen Temperaturen (vergleiche Abb. 21) zeigt, dass weitere Teilnehmer außerhalb der Toleranzgrenzen ($\pm 0,84$ °C; $|z_u\text{-Score}| > 2,0$) liegen (siehe Abb. 22).

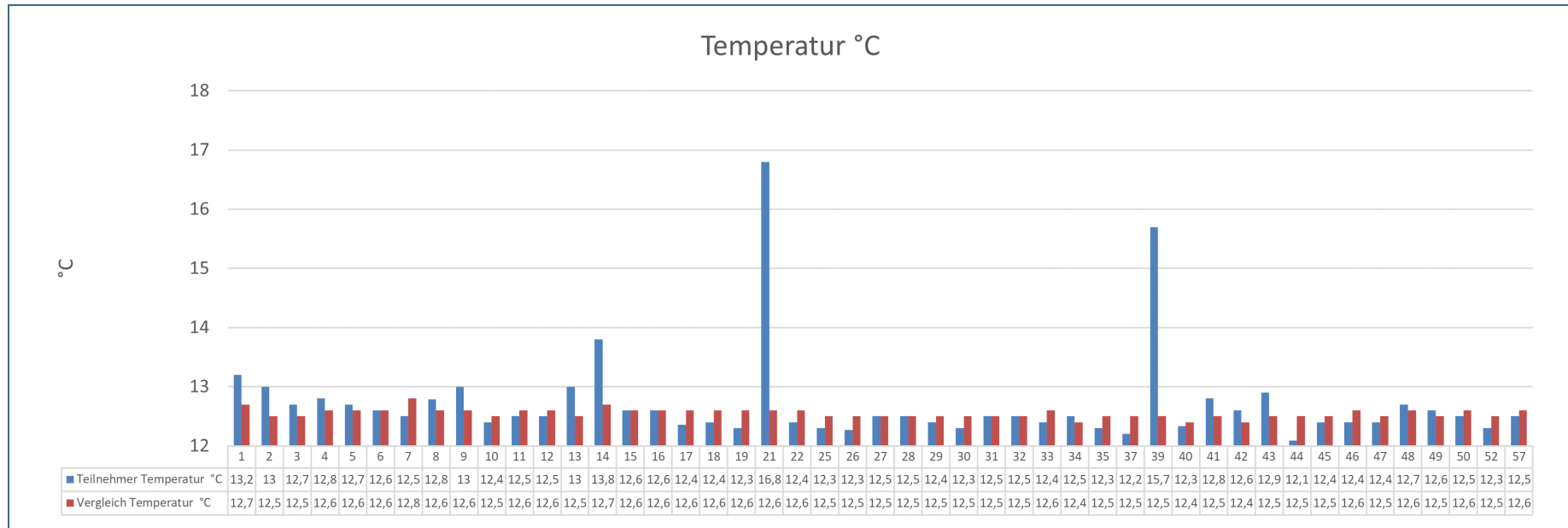


Abb. 20: Ergebnisse der Temperaturmessungen der Teilnehmer und des Auditors

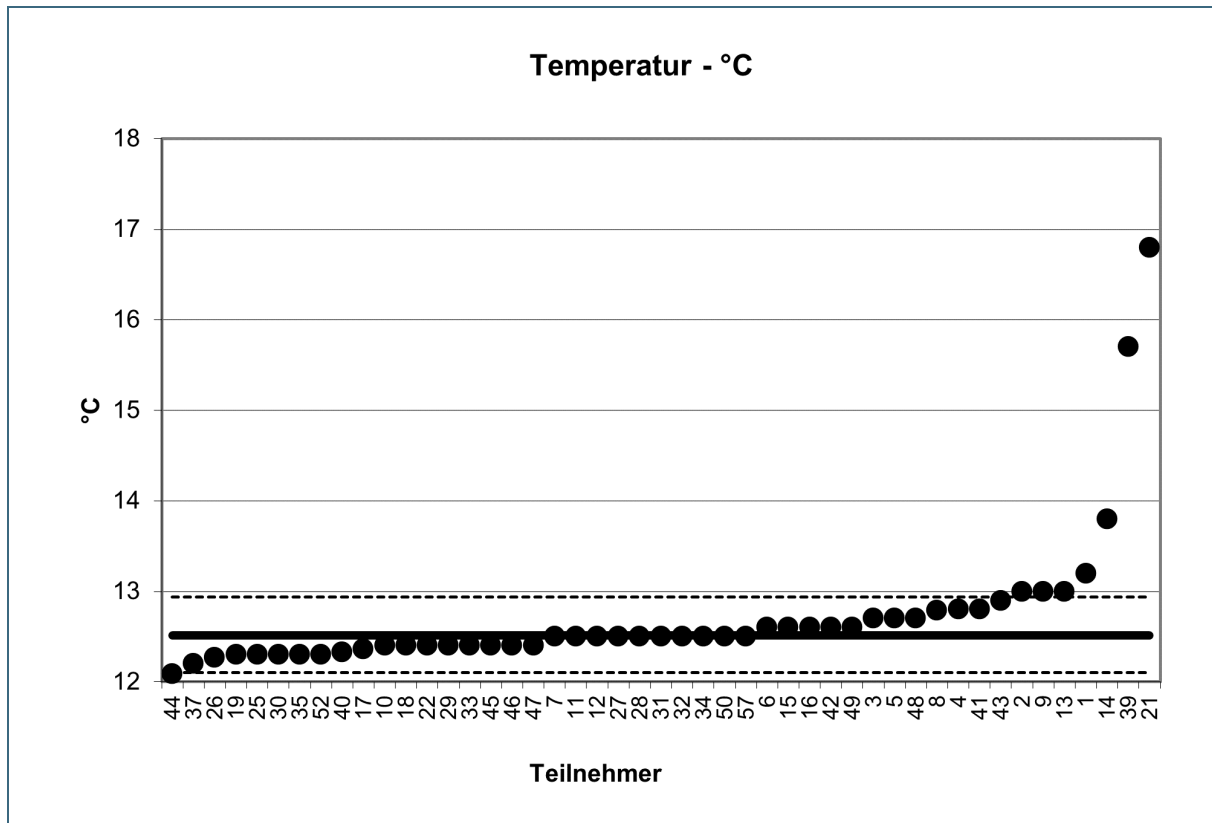


Abb. 21: Temperatur in °C – Messergebnisse aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

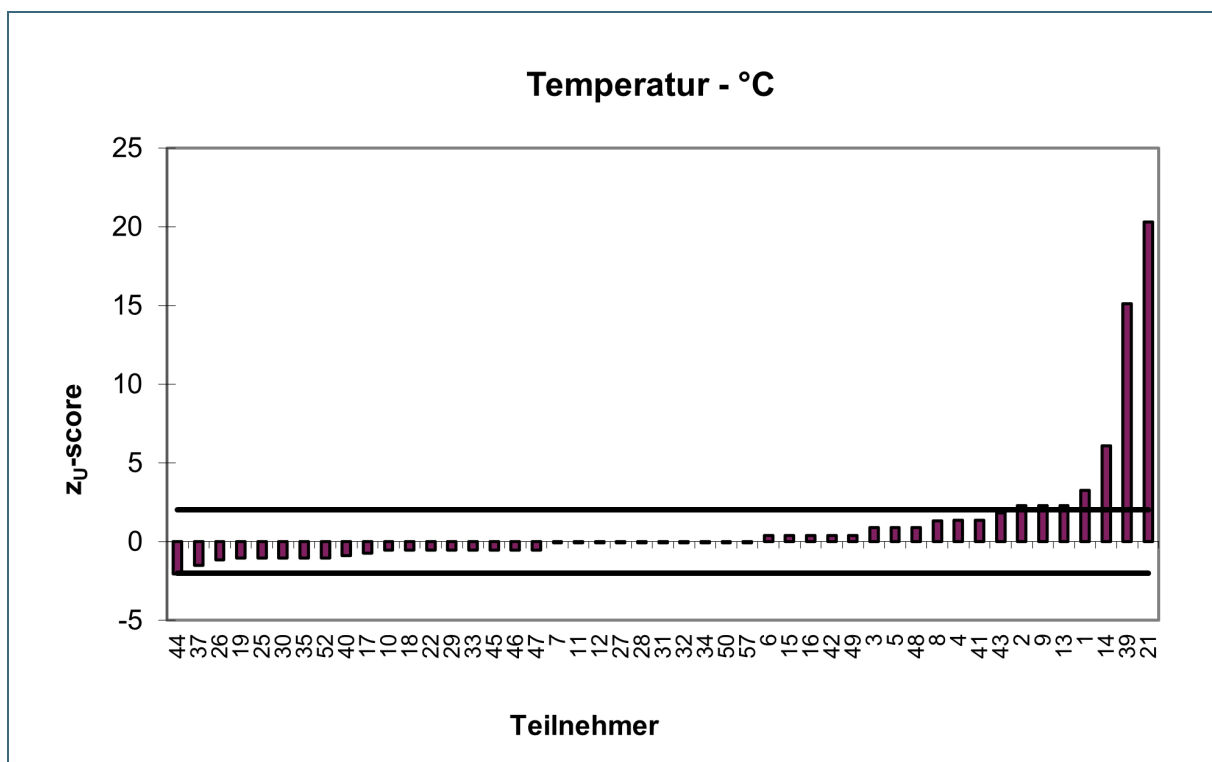


Abb. 22: Temperatur – z_U-Scores der Teilnehmer

Bei neun Teilnehmern lagen die gemessenen Temperaturen außerhalb der Toleranzgrenzen.

Teilnehmer	z _u -Score > 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

Abb. 23: Temperatur – Teilnehmer mit Ergebnissen außerhalb der Toleranzgrenzen

Eine aktuelle Rückführung des Temperatur-Messgerätes auf ein durch ein akkreditiertes Kalibrierlabor kalibriertes Thermometer ermöglicht es, grobe Fehlmessungen wie die der Teilnehmer Nr. 14, Nr. 21 und Nr. 39 von vorneherein auszuschließen.

7.1.3 Messergebnisse Sauerstoffkonzentration

Sauerstoffkonzentrationen wurde vor Ort mittels elektrochemischer und optischer Sensoren gemessen. Optische Sensoren zeichnen sich durch eine schnelle Reaktionszeit und hohe Genauigkeit aus. Auch die elektrochemische Methode ist zur Bestimmung niedriger Konzentrationen geeignet, wenn die Sonde gut gewartet ist, was einen gewissen Aufwand erfordert. Die Polarisierung der elektrochemischen Sensoren kann aber bis zu mehreren Minuten dauern.

In Abb. 24 sind die zum Zeitpunkt der Probenahme dokumentierten Sauerstoffgehalte der Teilnehmer den Ergebnissen der Vergleichsmessungen des Auditors graphisch gegenübergestellt. Bei vier Teilnehmern (Nr. 2, Nr. 13, Nr. 39, Nr. 59) waren erhebliche Abweichungen der vor Ort ermittelten Sauerstoffkonzentration – teilweise von über 9 mg/l – gegenüber dem robusten Gesamtmittelwert von 1,20 mg/l des Teilnehmerfeldes sowie der jeweiligen Vergleichsmessung des Auditors (um 1 mg/l) festzustellen. Die Ausreißer der o. g. Teilnehmer entsprechen etwa dem zehnfachen Sollwert!

Die z_u-Score-Auswertung der von den Teilnehmern bestimmten Sauerstoffkonzentrationen (vergleiche Abb. 25) zeigt, dass weitere Teilnehmer außerhalb der Toleranzgrenzen ($\pm 1,62$ mg/l) liegen (Abb. 26).

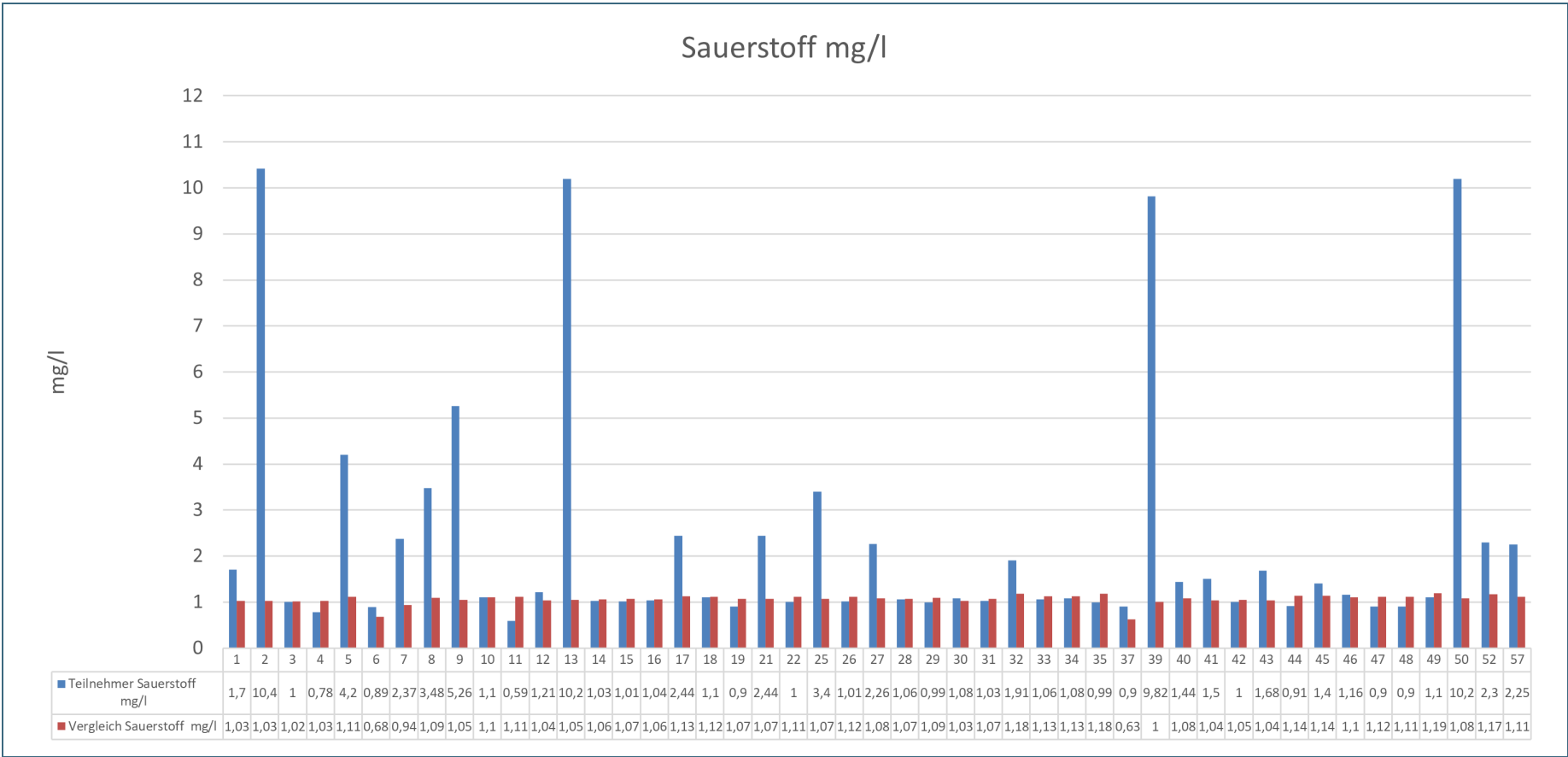


Abb. 24: Sauerstoffgehalte der Teilnehmer und des vergleichsmessenden des Auditors

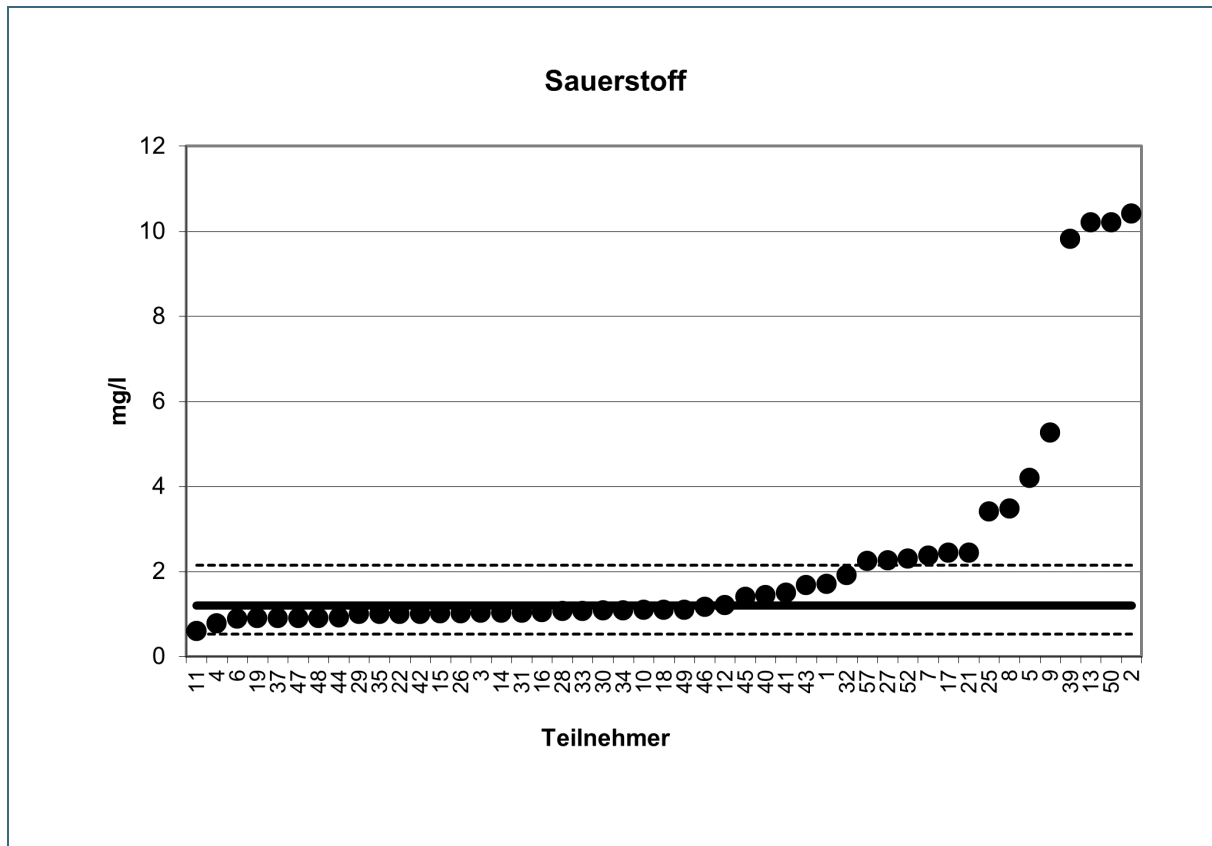


Abb. 25: Sauerstoff in mg/l – aller Teilnehmer mit oberer und unterer Toleranzgrenze

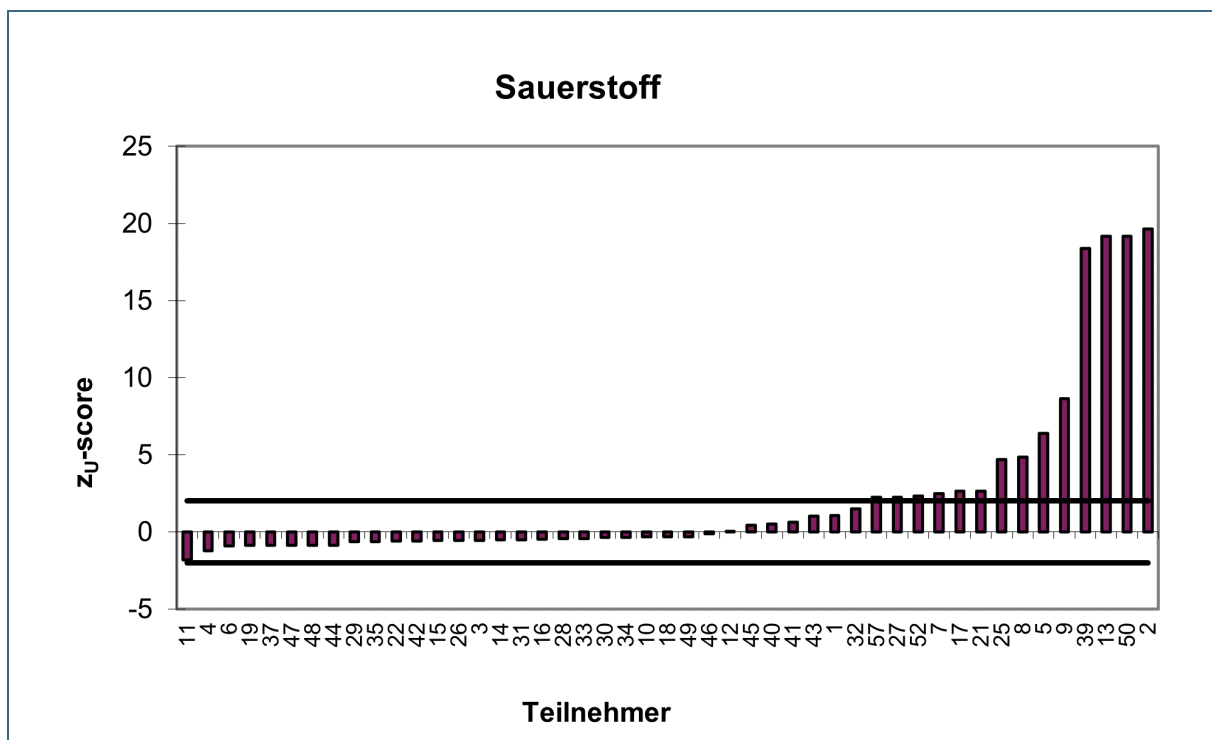


Abb. 26: Sauerstoff – zu-Scores der Teilnehmer

Bei 13 Teilnehmern lagen die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen oberhalb der oberen Toleranzgrenze.

Teilnehmer	z_u-Score > 2,0
	O₂
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

Abb. 27: Sauerstoffgehalt – Teilnehmer mit Ergebnissen oberhalb der Toleranzgrenze

7.1.4 Messergebnisse pH-Wert

Das Grundwasser im Einzugsbereich der Grundwassermessstelle ist ungefähr neutral.

In Abb. 28 sind die gemessenen pH-Werte der Teilnehmer und des Auditors zum Zeitpunkt der Probenahme graphisch dargestellt.

Drei Teilnehmer (Nr. 6, Nr. 39, Nr. 57) dokumentierten mit pH-Werten über 7,5 deutliche Abweichungen gegenüber dem robusten Mittelwert des Teilnehmerfeldes und der jeweiligen Vergleichsmessung des Auditors. Die Teilnehmer 17, 34 und 40 bestimmten pH-Werte unter 6,7.

Die z_u-Score-Auswertung der von den Teilnehmern gemessenen pH-Werte unter Berücksichtigung des robusten Gesamtmittelwertes von pH 7,19 (vergleiche Abb. 29) zeigt, dass weitere Teilnehmer außerhalb der Toleranzgrenzen ($\pm$ pH 0,41) liegen.

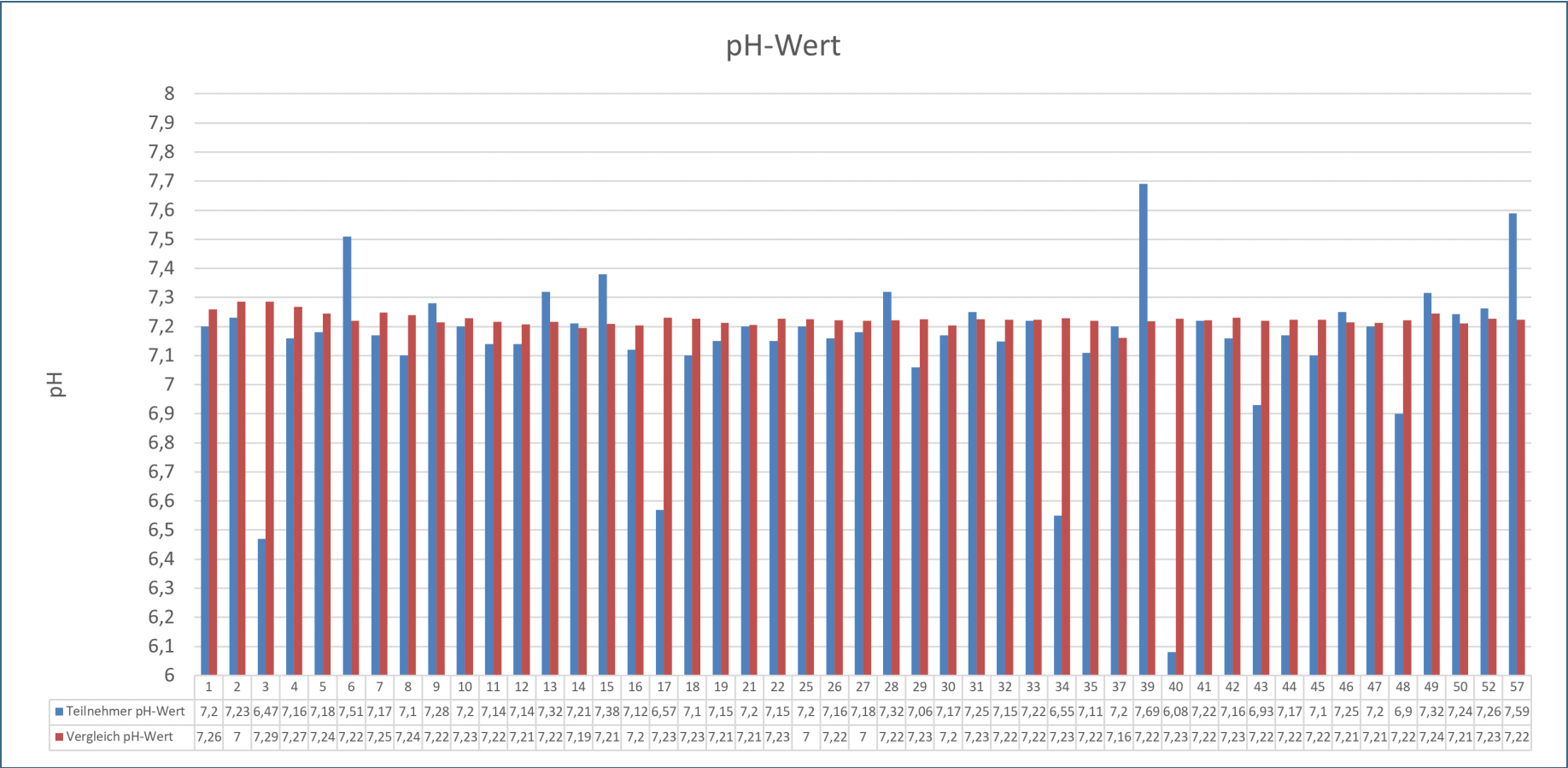


Abb. 28: pH-Werte der Teilnehmer und des vergleichsmessenden Auditors

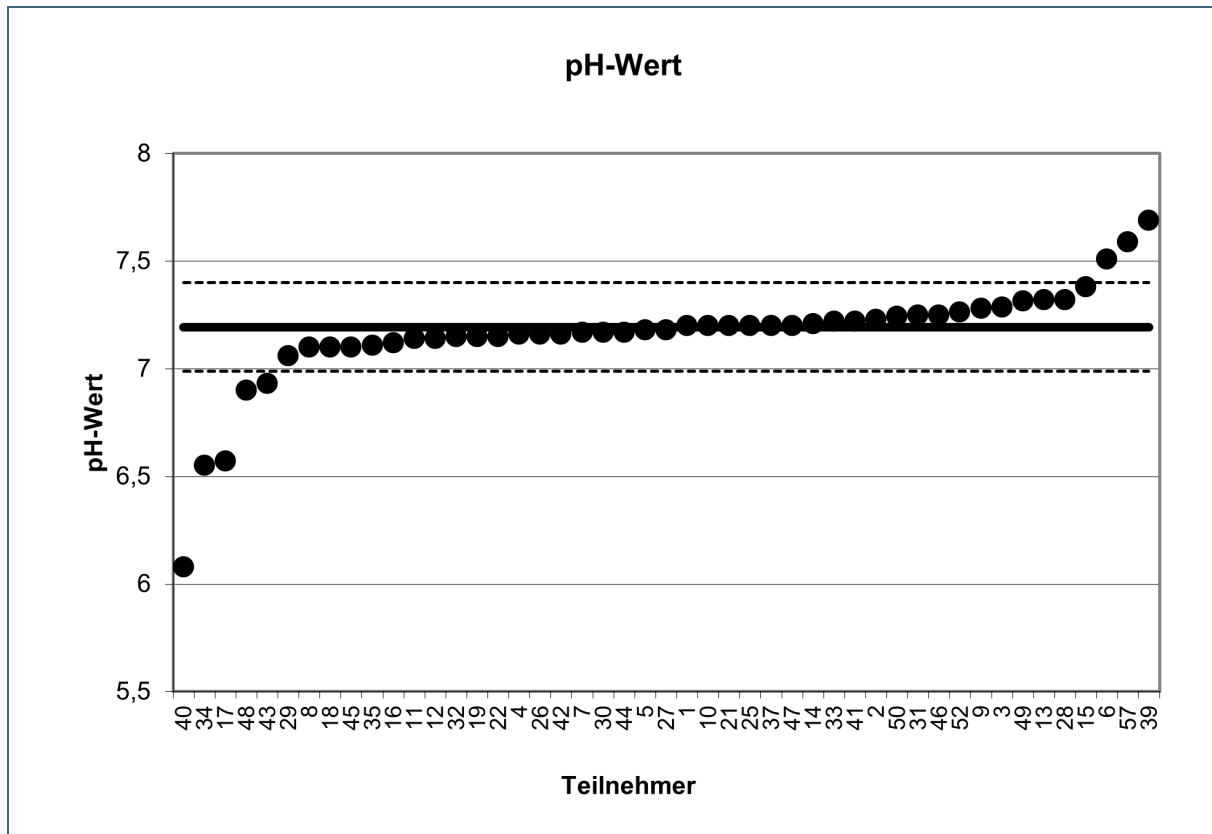


Abb. 29: pH-Werte aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

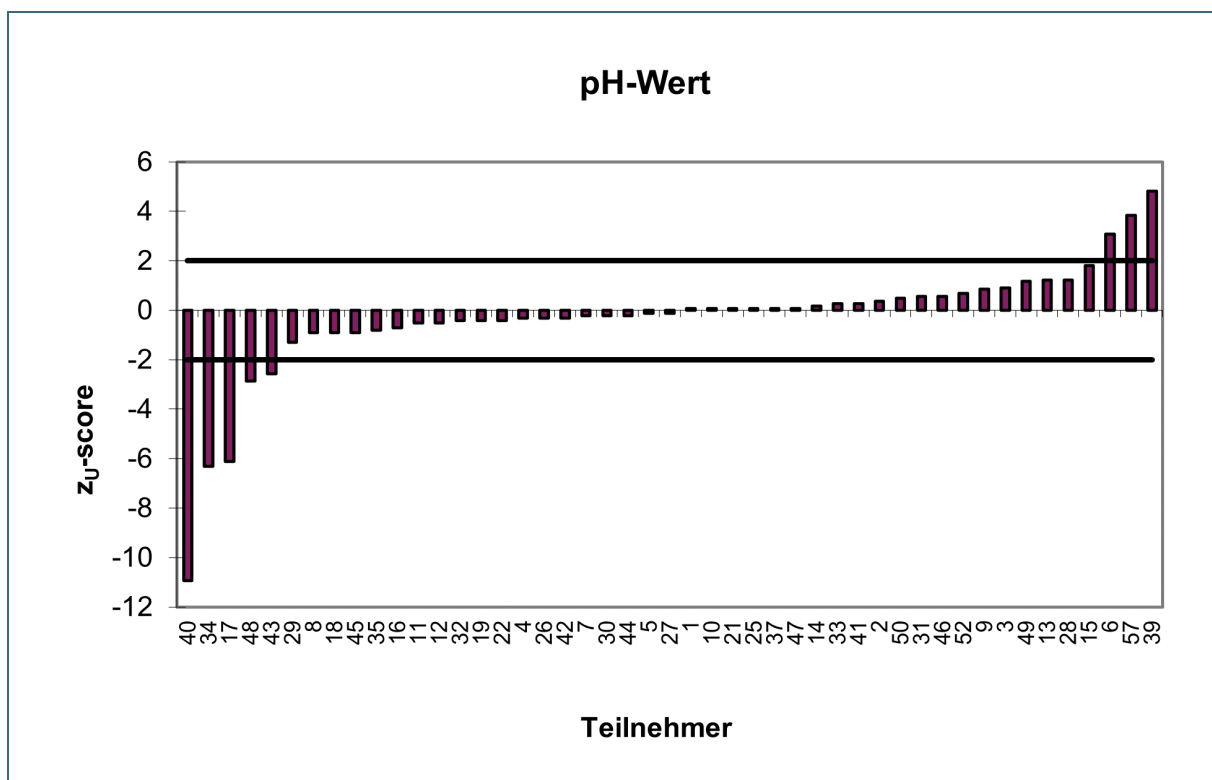


Abb. 30: pH-Wert – zu-Scores der Teilnehmer

Bei acht Teilnehmerteams wichen die gemessenen pH-Werte mehr als 2,0 I z_u-Score-Einheiten nach oben bzw. unten vom robusten Mittelwert ab.

Teilnehmer	I z _u -Score I > 2,0
	pH-Wert
6	3,1
17	-6,1
34	-6,3
39	4,8
40	-10,9
43	-2,6
48	-2,9
57	3,8

Abb. 31: pH-Wert – Teilnehmer mit Ergebnissen außerhalb der Toleranzgrenzen

Eine Überprüfung der von diesen Teilnehmerteams genutzten Kalibrierung, Messketten und Messgeräte ist zwingend erforderlich.

Bei Abweichungen vom Sollwert über die Toleranzgrenzen hinaus liegen erhebliche Probleme bei den verwendeten Geräten oder deren Kalibrierung vor. Für betroffene Teilnehmer besteht ein Handlungsbedarf zur Ursachenanalyse und zur Durchführung von Korrekturmaßnahmen.

7.1.5 Messergebnisse elektrische Leitfähigkeit

Die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bietet beim Einsatz sauberer, gut gewarteter Geräte zuverlässige Informationen über die Größenordnung der Summenkonzentration der im Wasser gelösten Ionen.

In Abb. 32 sind die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der Teilnehmer und des Auditors zum Zeitpunkt der Probenahme graphisch dargestellt.

Zwei extreme Ausreißer mit Messwerten von 4.160 µS/cm (Teilnehmer Nr. 34) und 0,4 µS/cm (Teilnehmer Nr. 39) sind festzustellen.

Der robuste Gesamtmittelwert des Teilnehmerfeldes betrug 1003 µS/cm. Die z_u-Score-Auswertung zeigt, dass zahlreiche Teilnehmer außerhalb der Toleranzgrenzen (± 151 µS/cm) liegen (siehe Abb. 34).

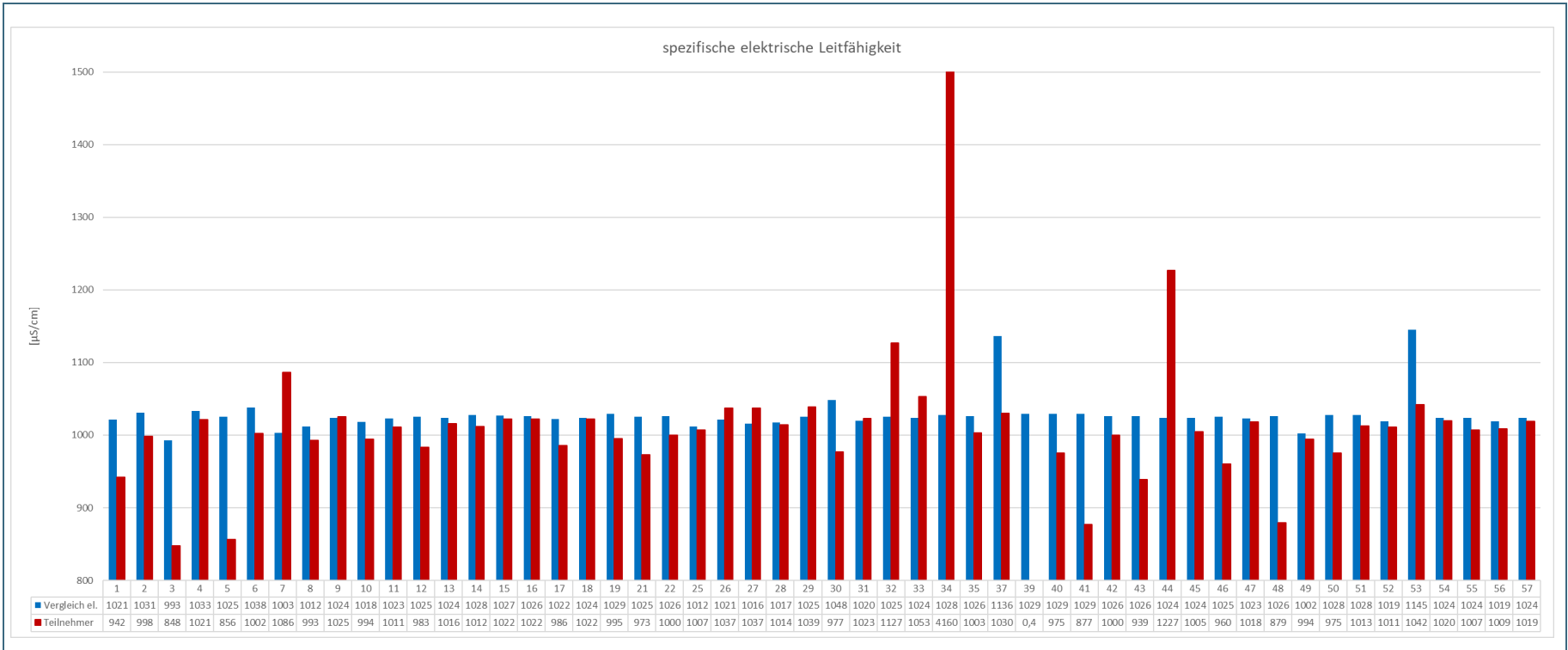


Abb. 32: El. Leitfähigkeiten des Auditors und der Teilnehmer (Nr. 34: 4160 µS/cm)

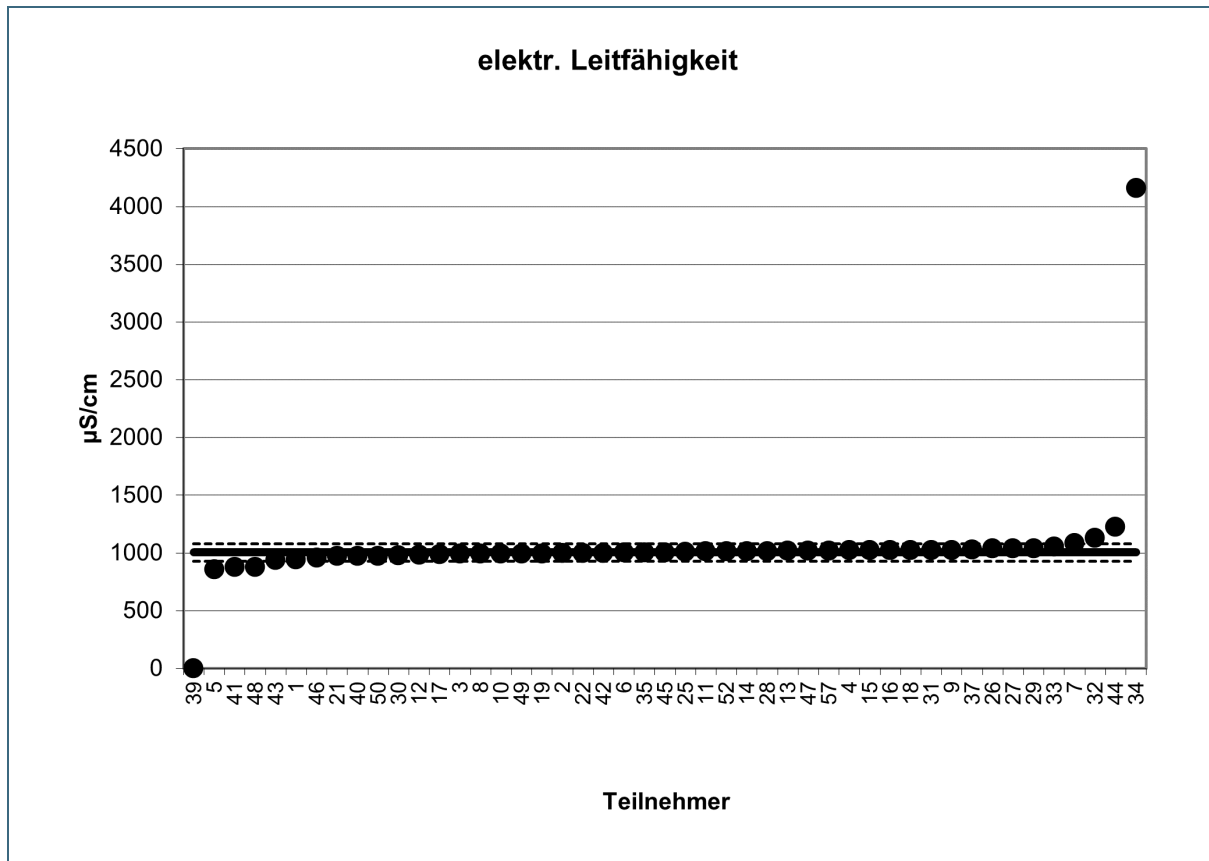


Abb. 33: Elektrische Leitfähigkeiten aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

Zur verbesserten Darstellung wurde die Skalierung der senkrechten Achse an die restlichen Ergebnisse angepasst so, dass die extremen Ausreißer der Teilnehmer Nr. 34 und 39 in den nachfolgenden Abbildungen nicht sichtbar bzw. abgeschnitten sind.

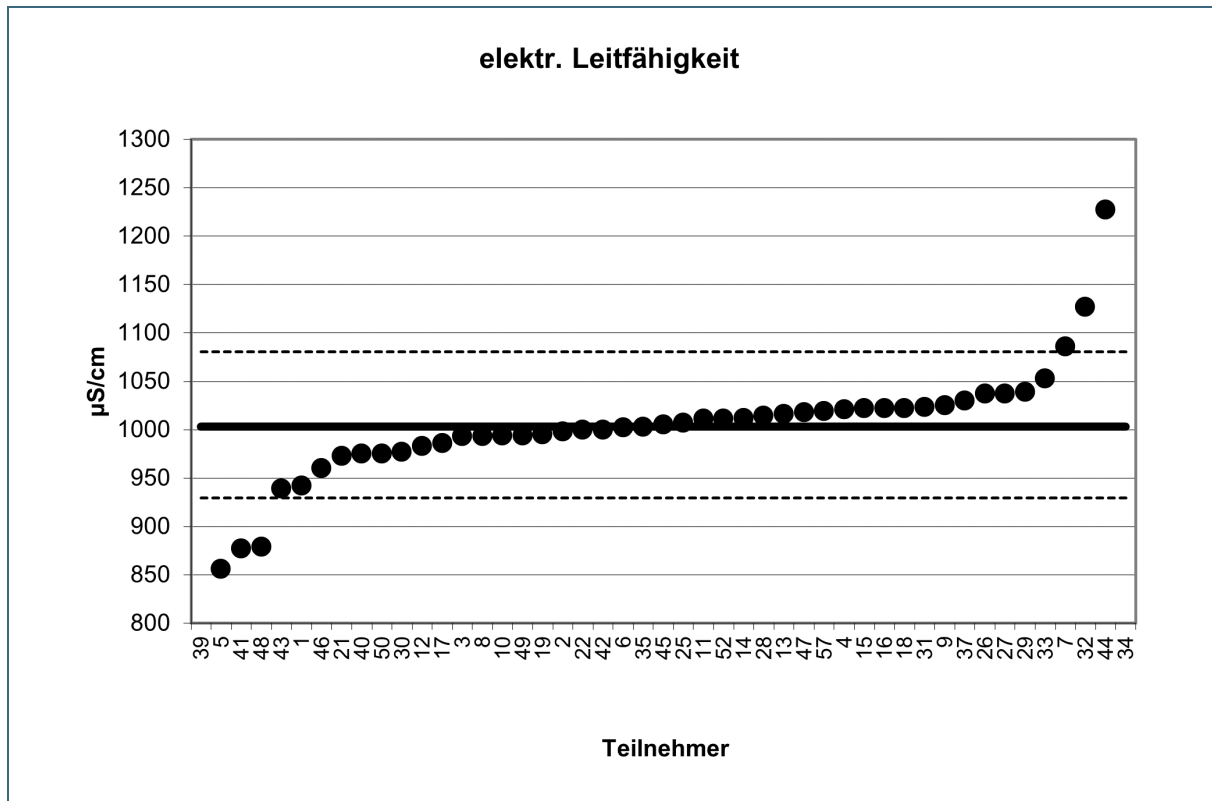


Abb. 34: elektr. Leitfähigkeit – ohne Darstellung der Teilnehmer Nr. 34 + 39

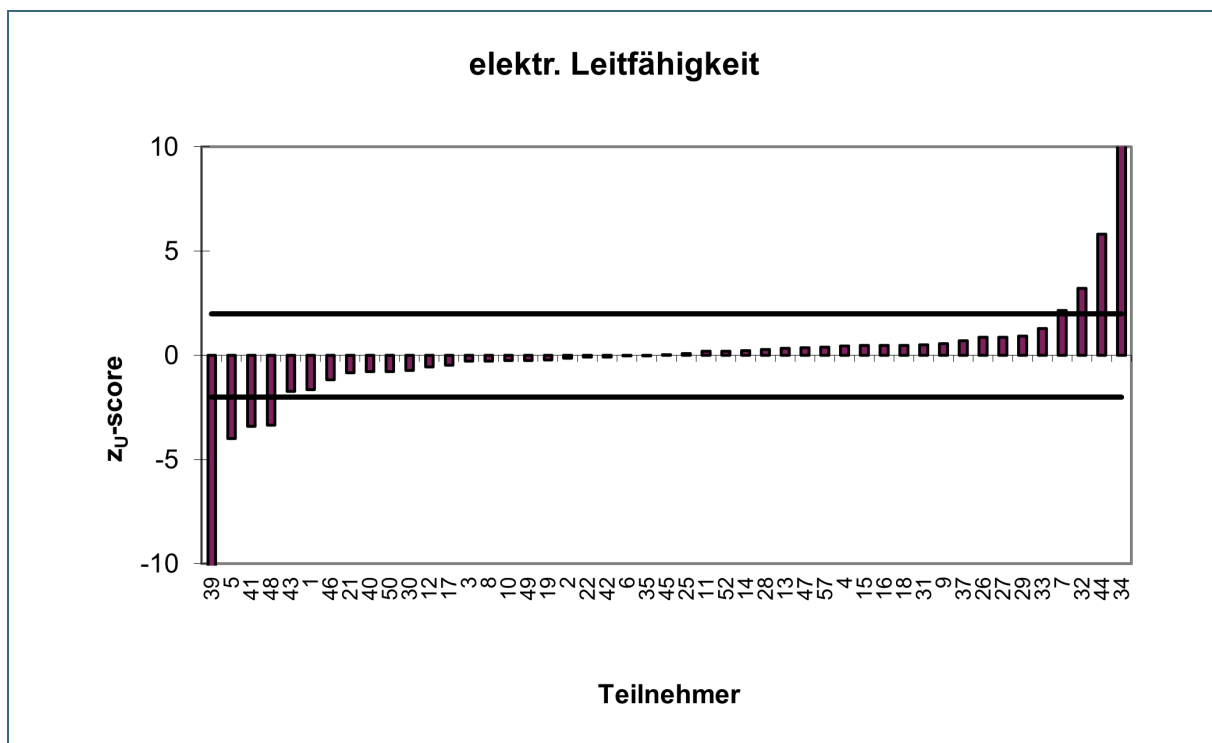


Abb. 35: elektr. Leitfähigkeit pH-Wert – Balken der Teilnehmer Nr. 34 + 39 abgeschnitten

Bei acht Teilnehmern lagen die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten außerhalb der Toleranzgrenzen.

Teilnehmer	$ z_u\text{-Score} > 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

Abb. 36: elektr. Leitfähigkeit – Messergebnisse außerhalb der Toleranzgrenzen

Eine Überprüfung der von diesen acht Teilnehmerteams genutzten Sonden mit einer auf 25,0 °C temperierten, frischen, nachweislich zertifizierten Referenzlösung (Standard) im relevanten Konzentrationsbereich, ist zwingend erforderlich. Für die betroffenen acht Teilnehmerteams besteht Handlungsbedarf, die Ursachen zu analysieren und Korrekturmaßnahmen durchzuführen.

7.1.6 Messergebnisse Redoxpotential

Zahlreiche Teilnehmer haben das Redoxpotential nicht gemessen.

Das Redoxpotential ermöglicht in Verbindung mit dem pH-Wert und der Wassertemperatur eine Aussage darüber wie oxidierend, indifferent, teilreduzierend oder reduzierend das Grundwasser wirkt. Dieses Messverfahren hilft also bei der Beurteilung biochemischer Aktivitäten bzw. der geochemischen Verhältnisse im Wasser.

In der Praxis scheint das Redoxpotential, laut den Aussagen mehrerer Teilnehmer, keine regelmäßig genutzte Beurteilungsgröße zu sein.

Handelsübliche Redoxsonden messen in der Regel nicht die Redoxspannung bezogen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode („Redoxpotential“), sondern die Potentialdifferenz zwischen der eingebauten Messelektrode und der in die Sonde integrierten Bezugselektrode (meist eine Silber/Silberchlorid-Elektrode in 3 molarer Kaliumchloridlösung). Damit das Redoxpotential korrekt angegeben werden kann, muss zur gemessenen Potentialdifferenz in der Regel das Potential der verwendeten Bezugselektrode hinzuaddiert werden, um den Bezug zur Standard-Wasserstoff-Elektrode herzustellen (vgl. DIN 38404-6: 1984 [11]).

Zwei Teilnehmer (Nr. 7 und Nr. 49) hielten das Ausgangssignal in mV ihrer nicht für die Redoxpotential-Bestimmung geeigneten pH-Sonde irrtümlich für das Redoxpotential des Grundwassers.

Die Probenahmeprotokolle enthielten meist keine konkreten Angaben, ob sich die protokollierten Spannungen auf eine Standard-Wasserstoff-Elektrode beziehen. Mehrdeutige Aufzeichnungen können hier zu erheblichen Unsicherheiten bei der Interpretation der Messergebnisse führen.

Zur Herstellung der Vergleichbarkeit dokumentierter Daten erfolgten die Umrechnungen zum Großteil durch die Begutachter. Ungenauigkeiten bei der Umrechnung sind vorauszusetzen, da die Potentiale der verwendeten Bezugsselektroden je nach Elektrodentyp voneinander erheblich abweichen können. Für die Auswertung wurde die WTW SenTix ORP Ag/AgCl 3 KCl mol/L Au hilfsweise als von allen Teilnehmern verwendete Bezugsselektrode angenommen. Diese entspricht ungefähr den Bezugsselektroden in Sonden anderer Hersteller (z. B. HACH und Hanna), die von anderen Teilnehmern eingesetzt wurden.

In Abb. 37 sind entweder die von den Teilnehmern selbst oder vom Auditor auf Standard-Wasserstoffelektroden umgerechneten Redoxpotentiale zum Probenahmezeitpunkt graphisch dargestellt.

Auf der Grundlage der Teilnehmerdaten wurde der robuste Gesamtmittelwert mit 366 mV berechnet (vergleiche Abb. 38). Die starke Streuung der Messergebnisse führt zu einem weit gespannten Toleranzbereich von ± 277 mV.

Die Messergebnisse zweier Teilnehmer (Nr. 7 und Nr. 9) liegen unterhalb dieses Toleranzbereiches (vergleiche Abb. 39). Der Teilnehmer Nr. 7 war einer der beiden, die das Ausgangssignal in mV ihrer nicht für die Redoxpotential-Bestimmung geeigneten pH-Sonde irrtümlich für das Redoxpotential des Grundwassers hielten. Der Messwert des Teilnehmers Nr. 49 ist nicht dargestellt, weil er nicht protokolliert wurde.

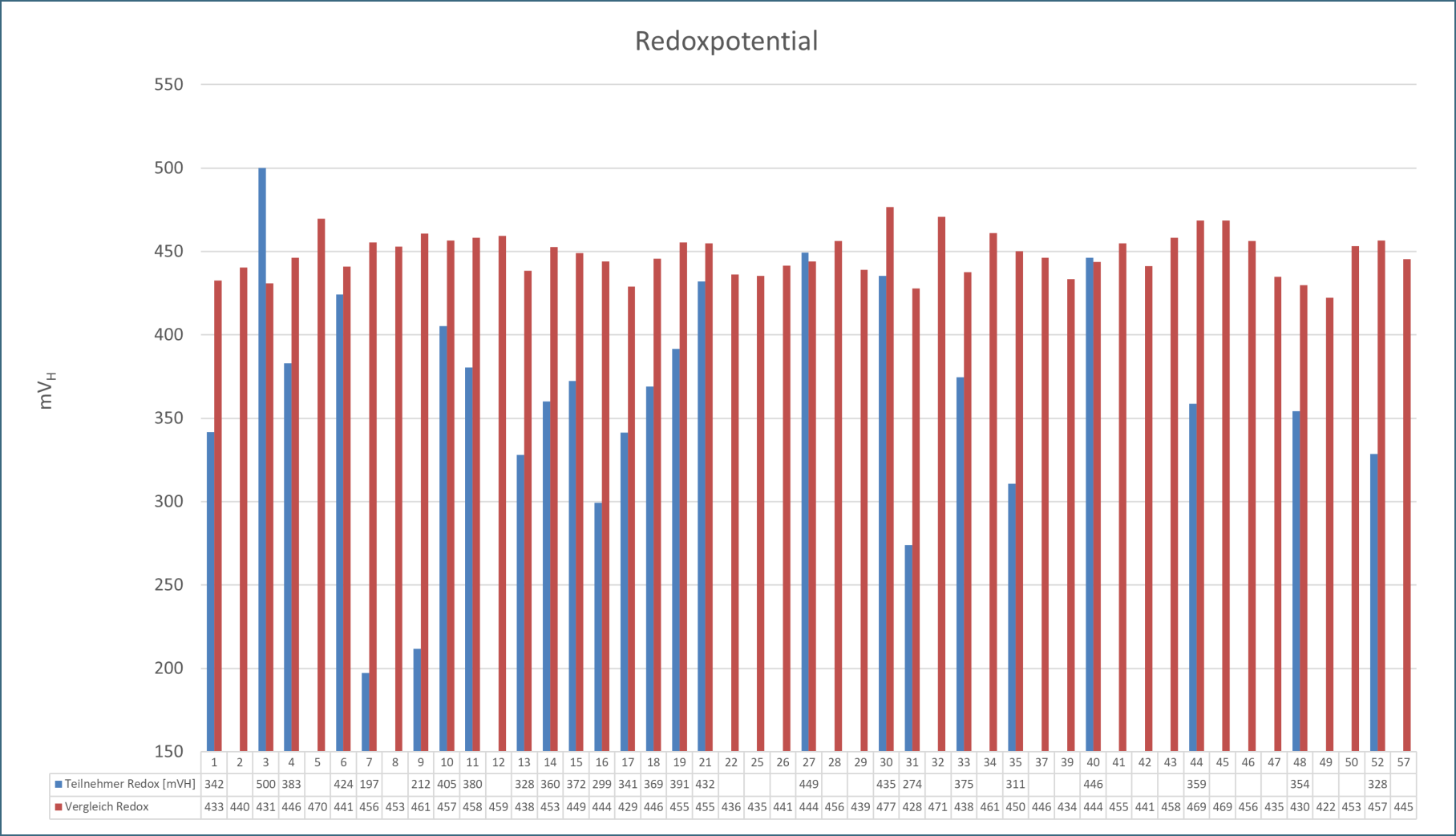


Abb. 37: Redoxpotentiale der Teilnehmer und des vergleichsmessenden Auditors

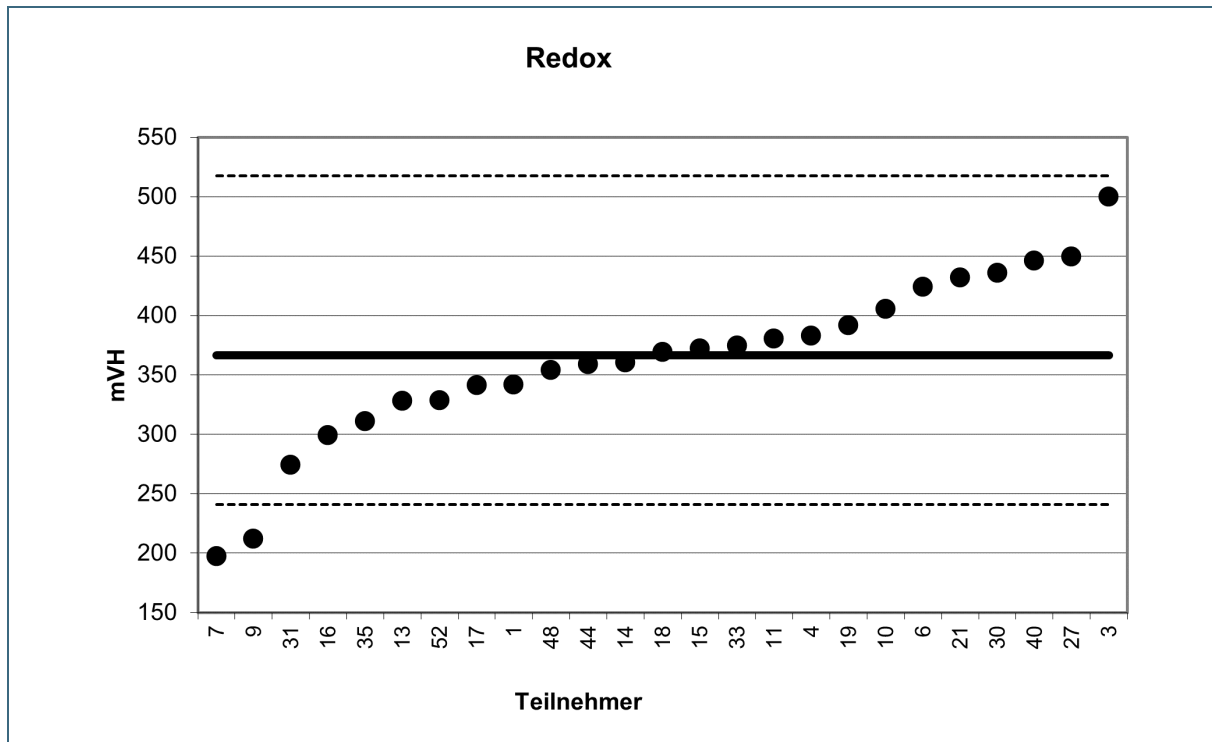


Abb. 38: Redoxpotential in mV_H – aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

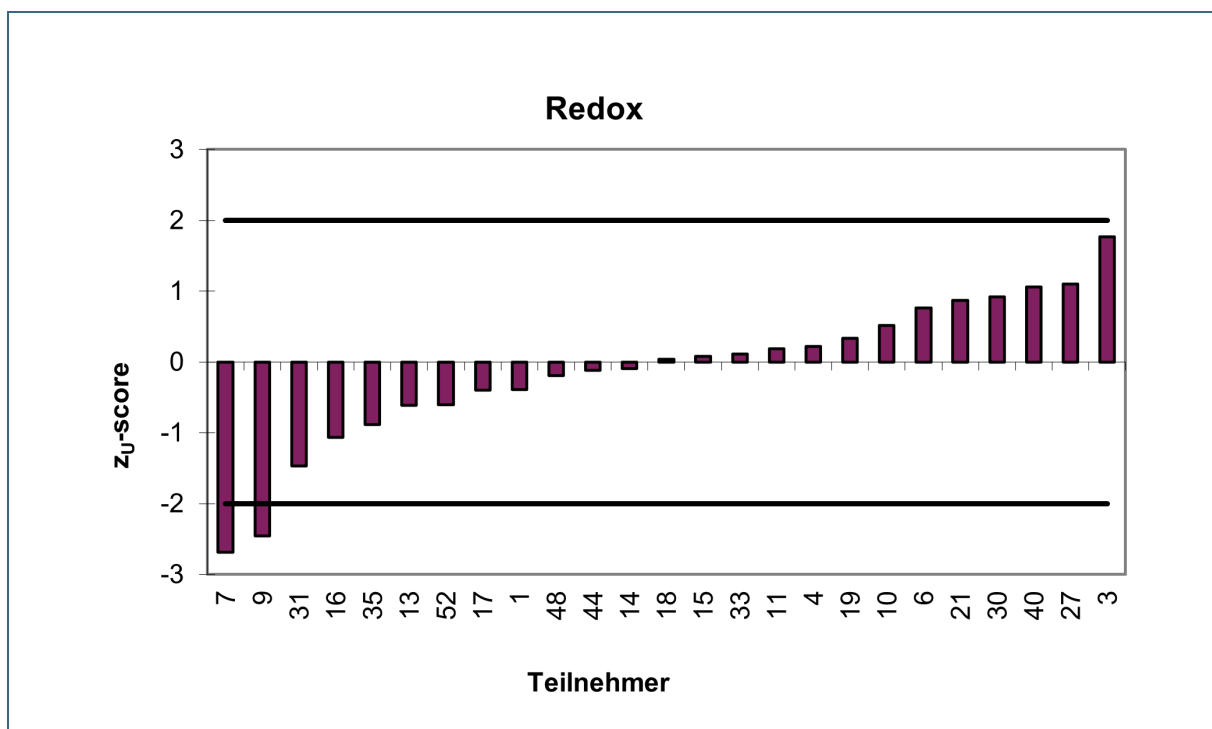


Abb. 39: Redoxpotential in mV_H – z_U-Score der Teilnehmer

Bei zwei Teilnehmern lagen die Redoxpotentiale unterhalb des Toleranzbereiches.

Teilnehmer	 z_u-Score > 2,0
	Redox
7	-2,7
9	-2,5

Abb. 40: Redoxpotential – Messwerte unterhalb der Toleranzgrenzen

7.2 Analyseergebnisse Alkali- und Erdalkalimetalle (Ca, Mg, K, Na)

7.2.1 Standardabweichungen, Mittelwerte und Spannweiten

Die Vergleichsstandardabweichungen der Konzentrationen in den Proben der Teilnehmer und die relative Wiederholstandardabweichung der Konzentrationen in den Proben des Vergleichsprobenehmer-teams – jeweils normiert auf den betreffenden Mittelwert – sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 12: Ca, Mg, K, Na - rel. Vergleichs- und rel. Wiederholstandardabweichungen

Probenehmer	%	Ca	Mg	K	Na
Teilnehmer	<i>relative Vergleichsstandardabweichung</i>	3,62	2,54	2,72	4,58
Vergleichsprobenehmer	<i>relative Wiederholstandardabweichung</i>	3,3	1,19	3,58	2,8

Die Mittelwerte und Spannweiten sind in Tab. 13 gegenübergestellt.

Tab. 13: Ca, Mg, K, Na - Mittelwerte und Spannweiten der Analyseergebnisse

Calcium mg/l	Mittelwert*	Spannweite
Teilnehmer	103,67	15,75
Vergleichsprobenehmer	105,36	8,09
Magnesium mg/l	Mittelwert*	Spannweite
Teilnehmer	40,88	5,97
Vergleichsprobenehmer	41,14	1,14
Kalium mg/l	Mittelwert*	Spannweite
Teilnehmer	11,07	1,30
Vergleichsprobenehmer	11,22	0,94
Natrium mg/l	Mittelwert*	Spannweite
Teilnehmer	33	5,93
Vergleichsprobenehmer	33	2,68

* robuster Mittelwert Teilnehmer
sowie Mittelwert Vergleichsprobenehmer

Die robusten Gesamtmittelwerte der Konzentrationen in den Proben der Teilnehmer stimmen sehr gut mit denen der Mittelwerte des Vergleichsprobenehmer-teams überein. Erwartungsgemäß sind die Spannweiten der Teilnehmerteams größer als die des Vergleichsprobenehmer-teams.

7.2.2 Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Calcium

Das Konzentrationsdiagramm, die oberen und unteren Toleranzgrenzen und die zu-Scores für Calcium mit Bezug zum robusten Gesamtmittelwert sind nachfolgend aufgeführt:

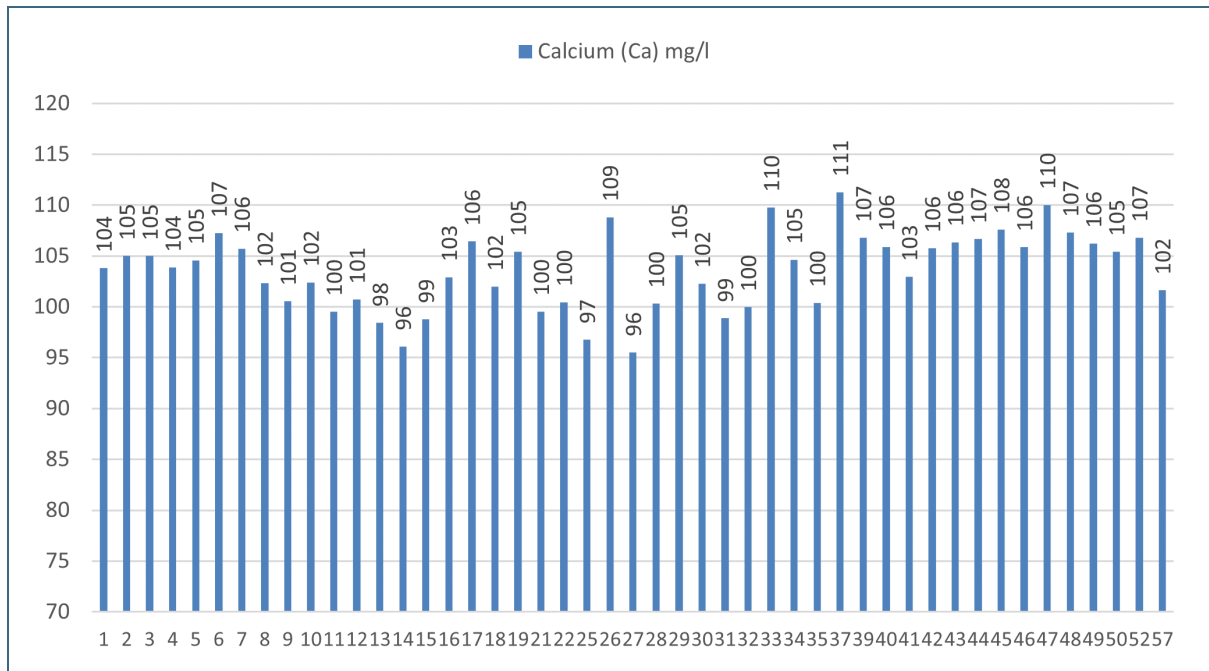


Abb. 41: Calcium - Ergebnisse der Teilnehmer

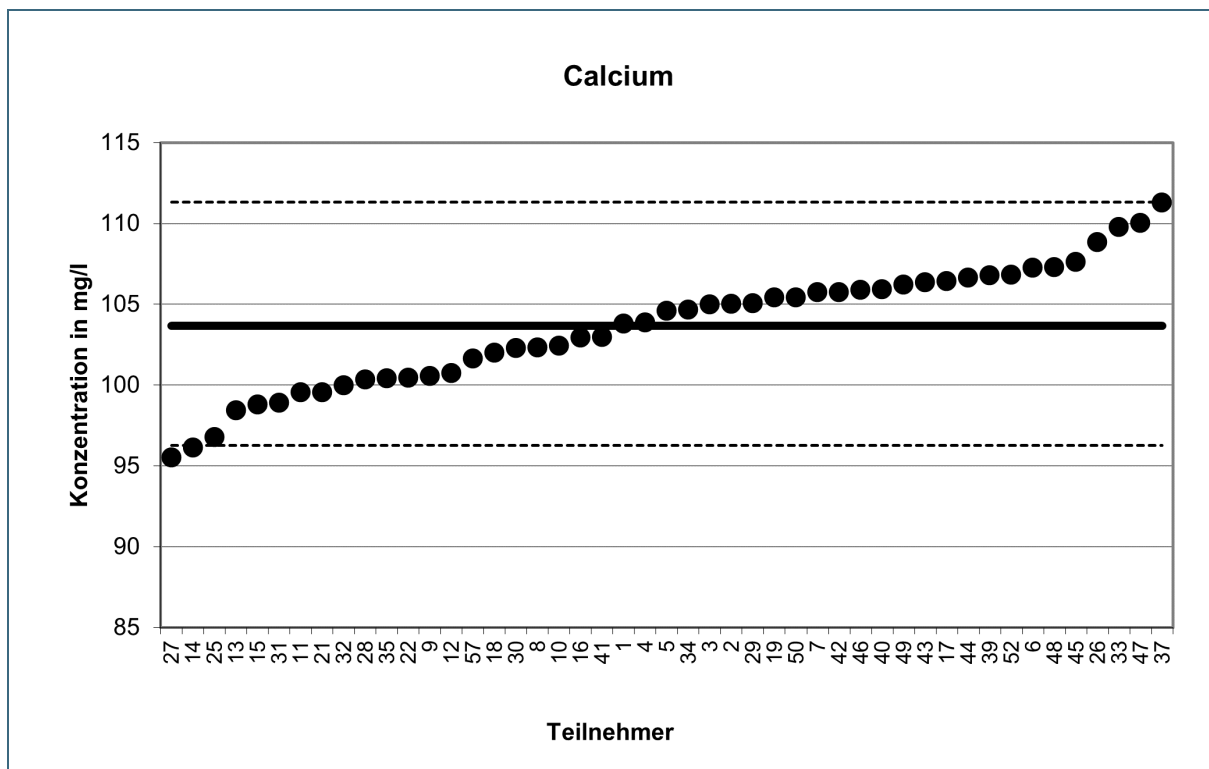


Abb. 42: Calcium in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

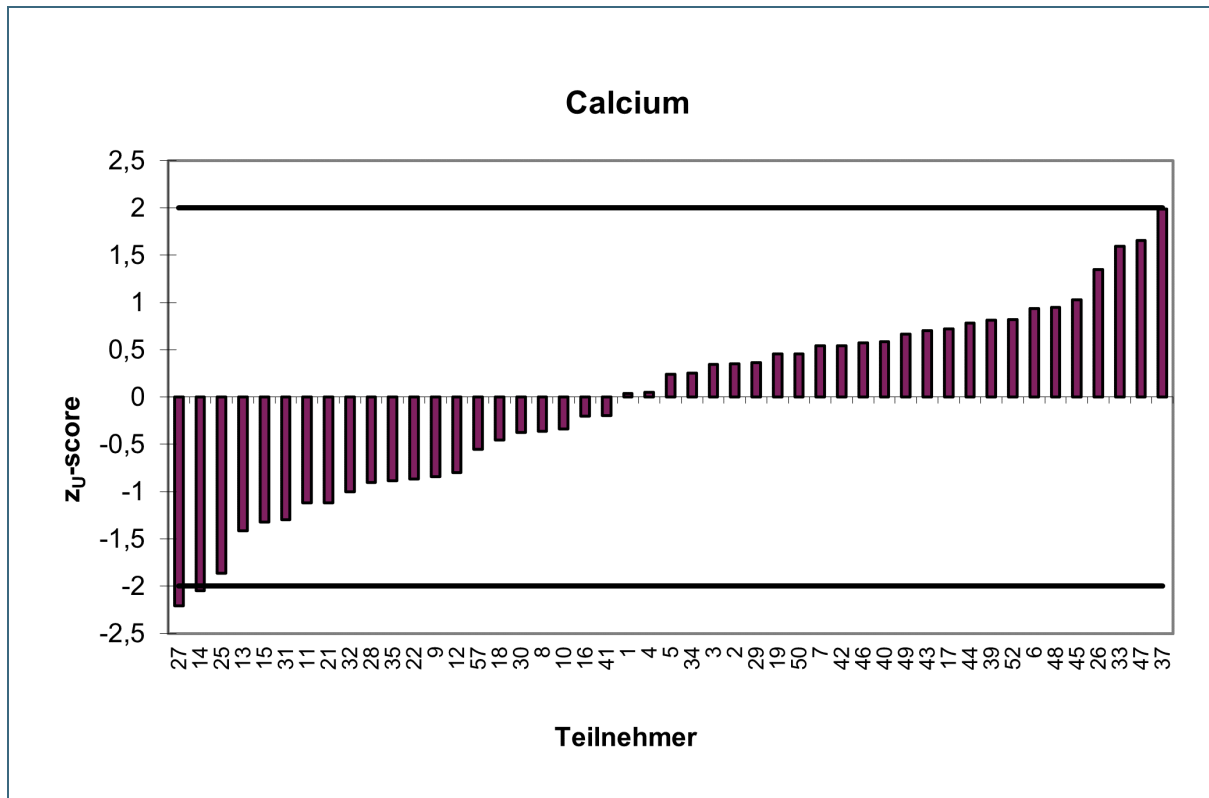


Abb. 43: Calcium – zU-Score der Teilnehmer

7.2.3 Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Kalium

Das Konzentrationsdiagramm, die oberen und unteren Toleranzgrenzen und die zU-Scores für Kalium mit Bezug zum robusten Gesamtmittelwert sind nachfolgend aufgeführt:

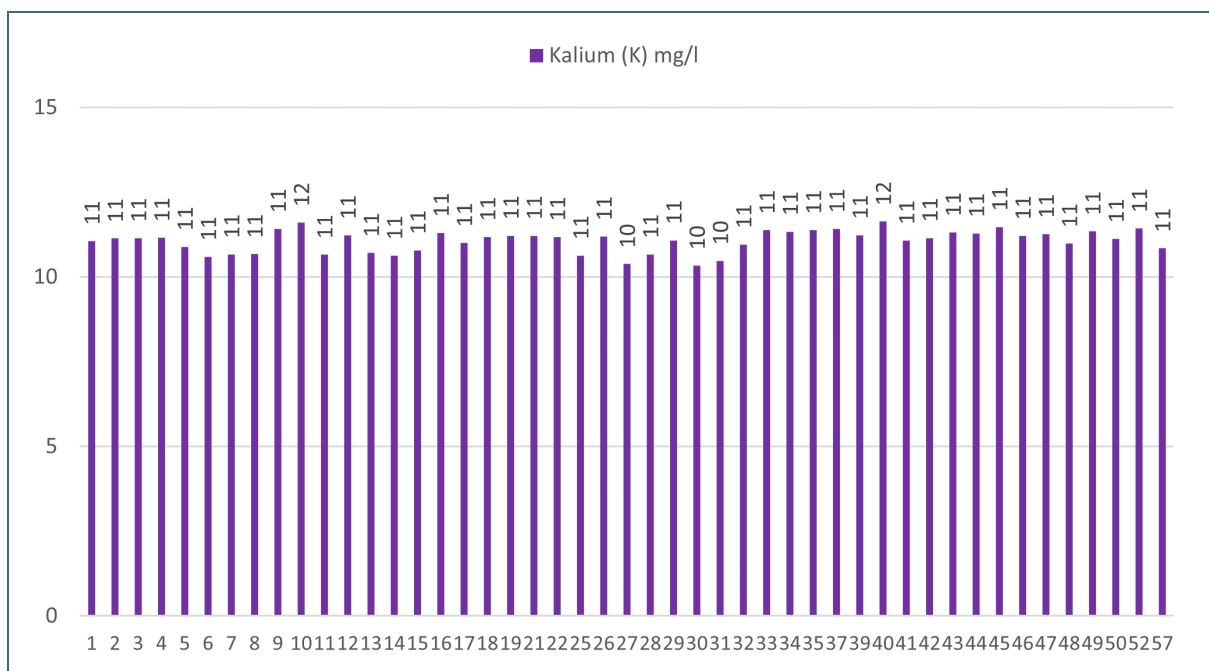


Abb. 44: Kalium - Ergebnisse der Teilnehmer

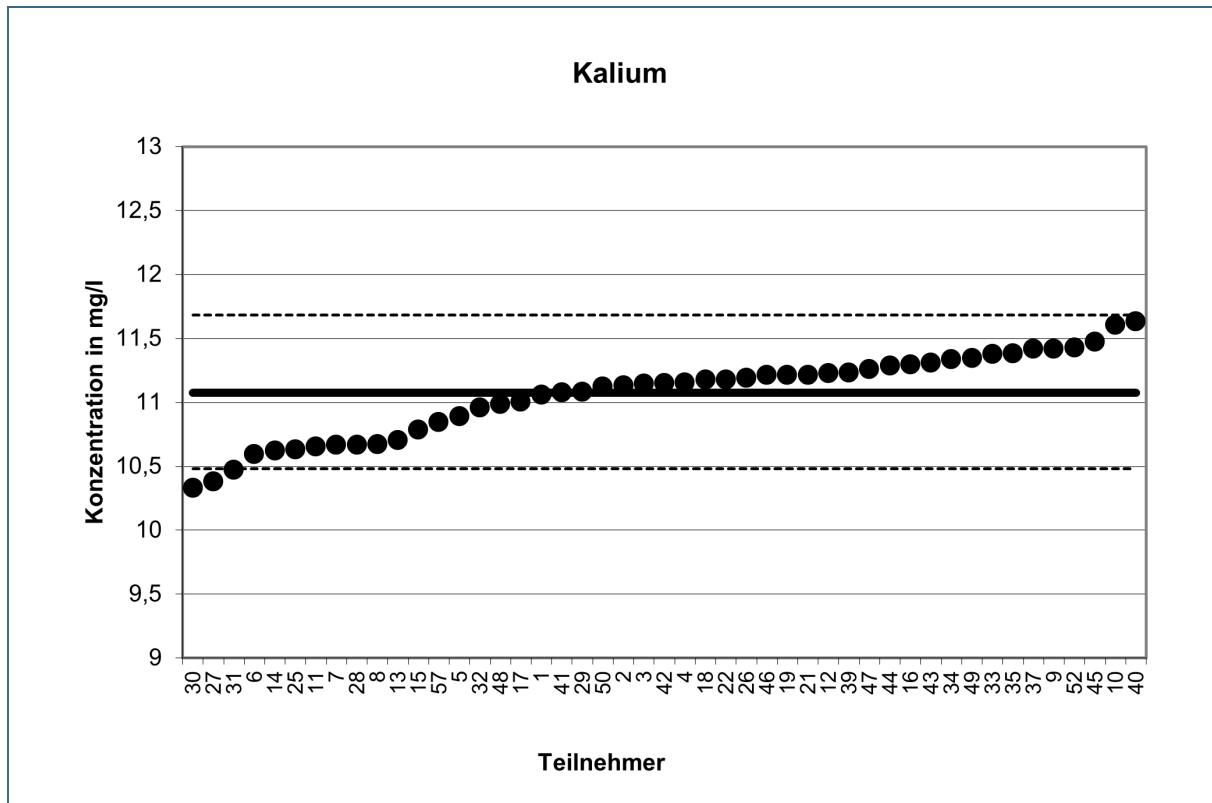


Abb. 45: Kalium in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

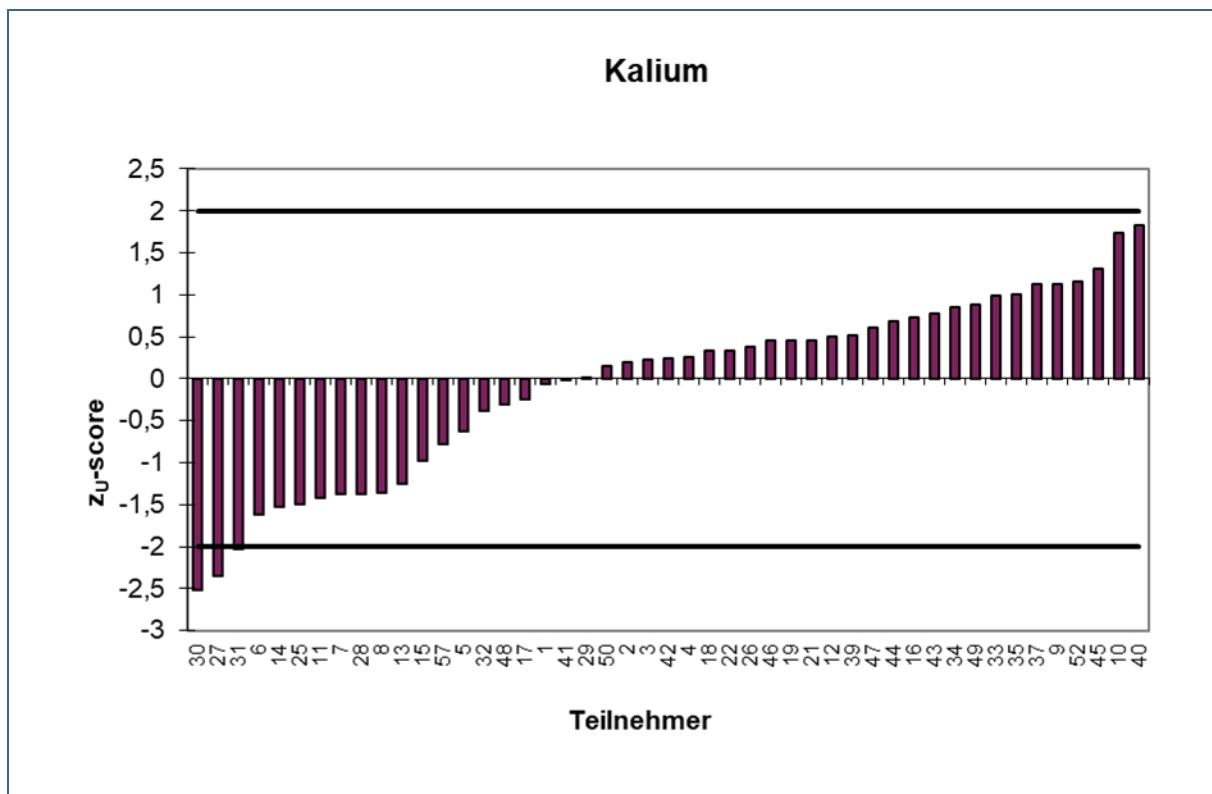


Abb. 46: Kalium – z_U-Scores der Teilnehmer

7.2.4 Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Natrium

Das Konzentrationsdiagramm, die oberen und unteren Toleranzgrenzen und die zu-Scores für Natrium mit Bezug zum robusten Gesamtmittelwert sind nachfolgend aufgeführt:

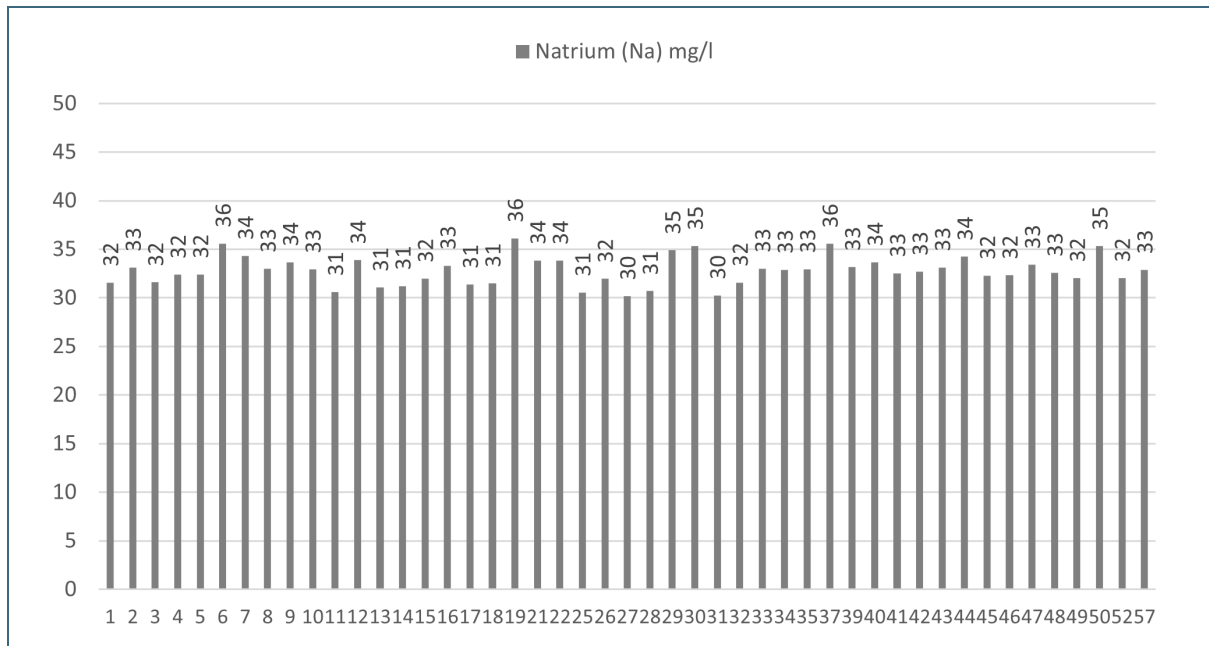


Abb. 47: Natrium – Ergebnisse der Teilnehmer

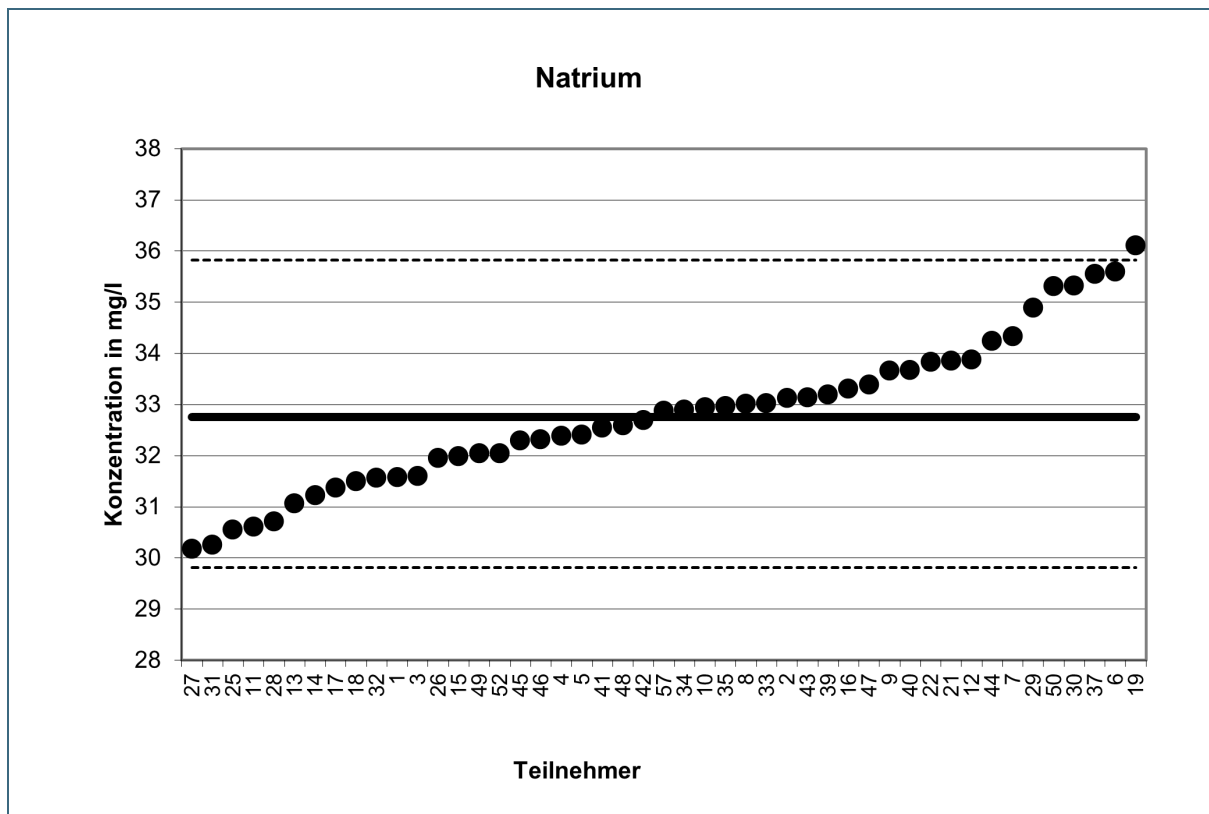
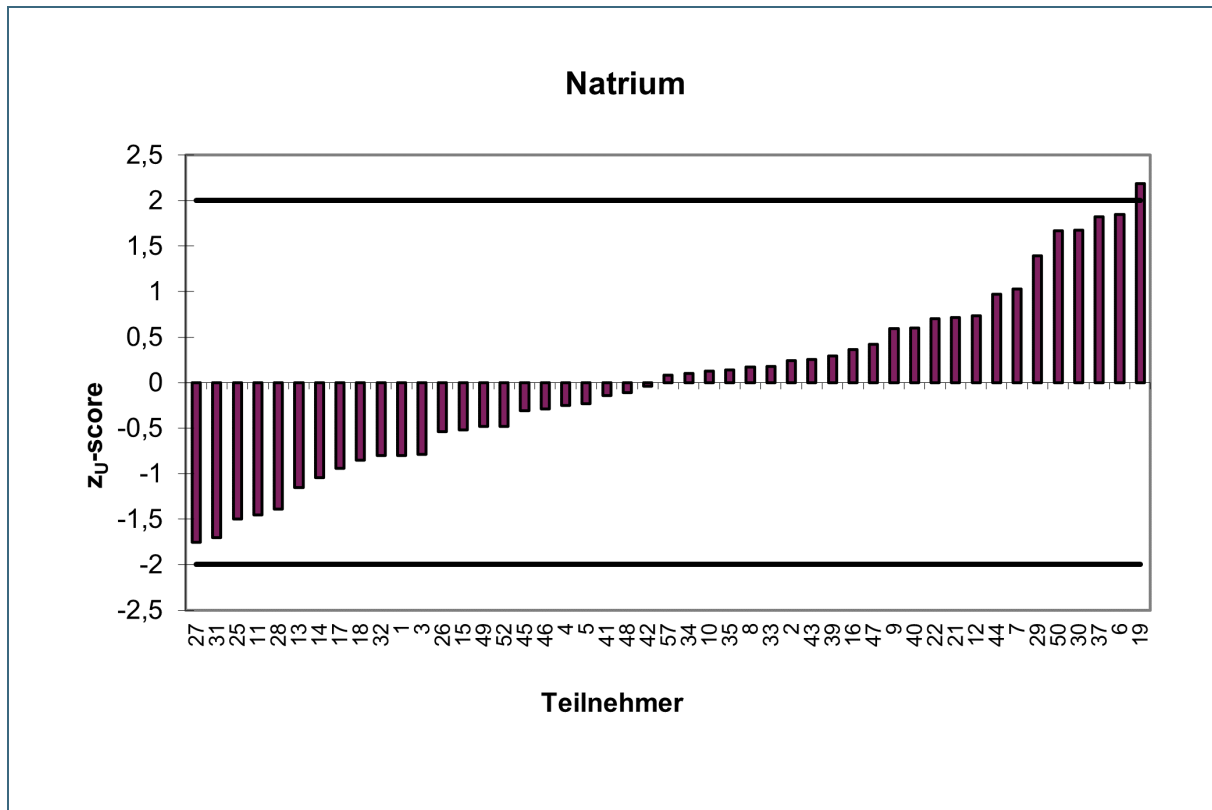


Abb. 48: Natrium in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

Abb. 49: Natrium – z_U-Scores der Teilnehmer

7.2.5 Ergebnisdiagramme und zu-Scores von Magnesium

Das Konzentrationsdiagramm, die oberen und unteren Toleranzgrenzen und die z_U-Scores für Magnesium mit Bezug zum robusten Gesamtmittelwert sind nachfolgend aufgeführt:

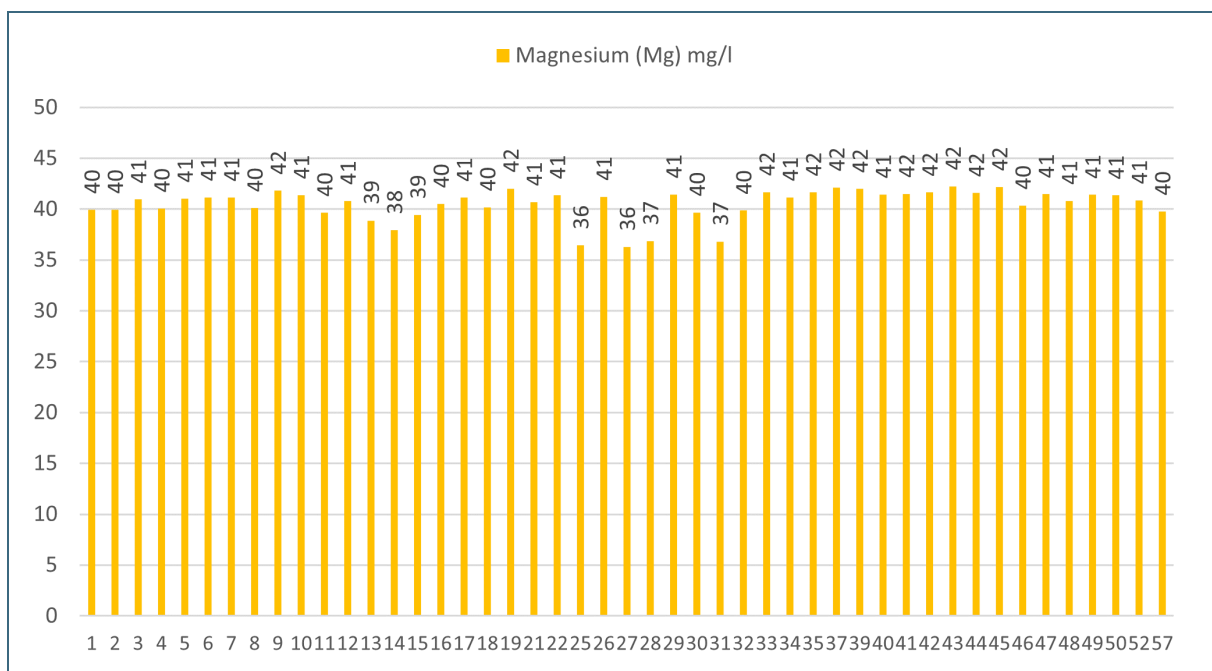


Abb. 50: Magnesium – Ergebnisse der Teilnehmer

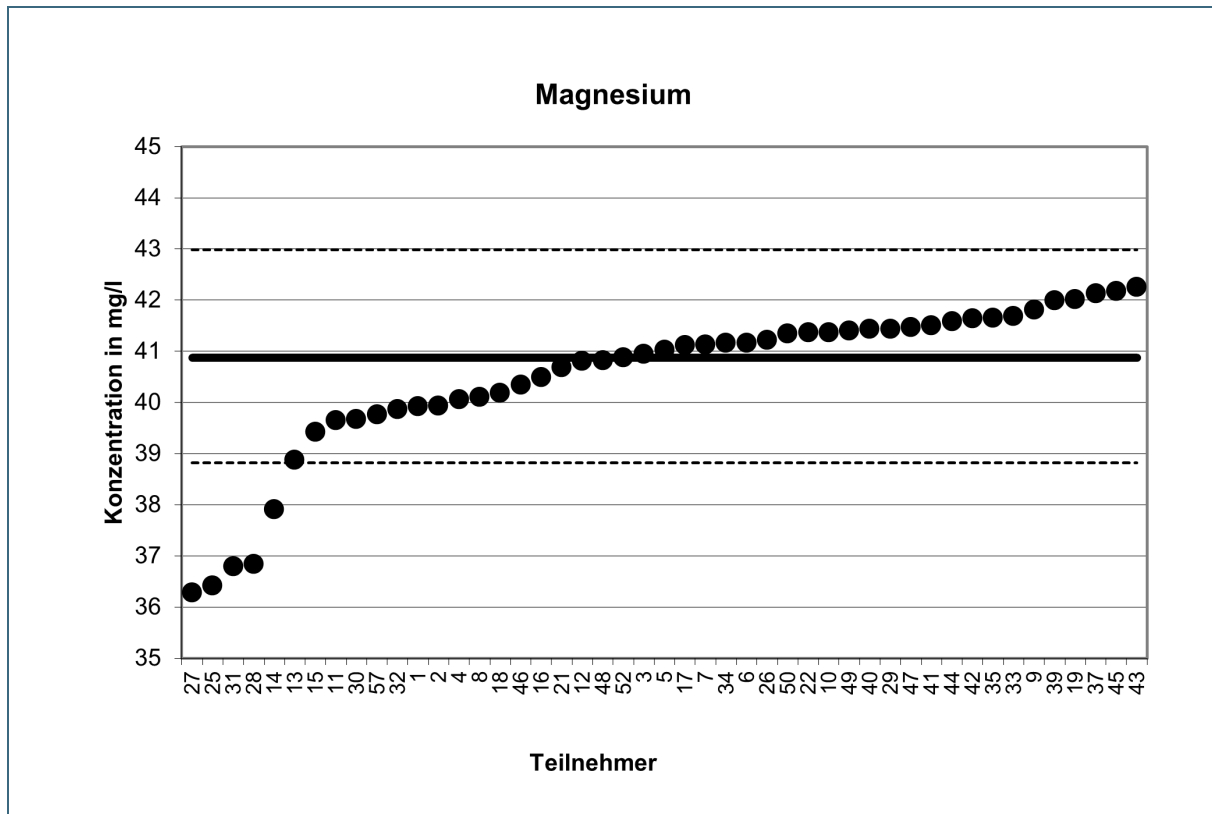


Abb. 51: Magnesium in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

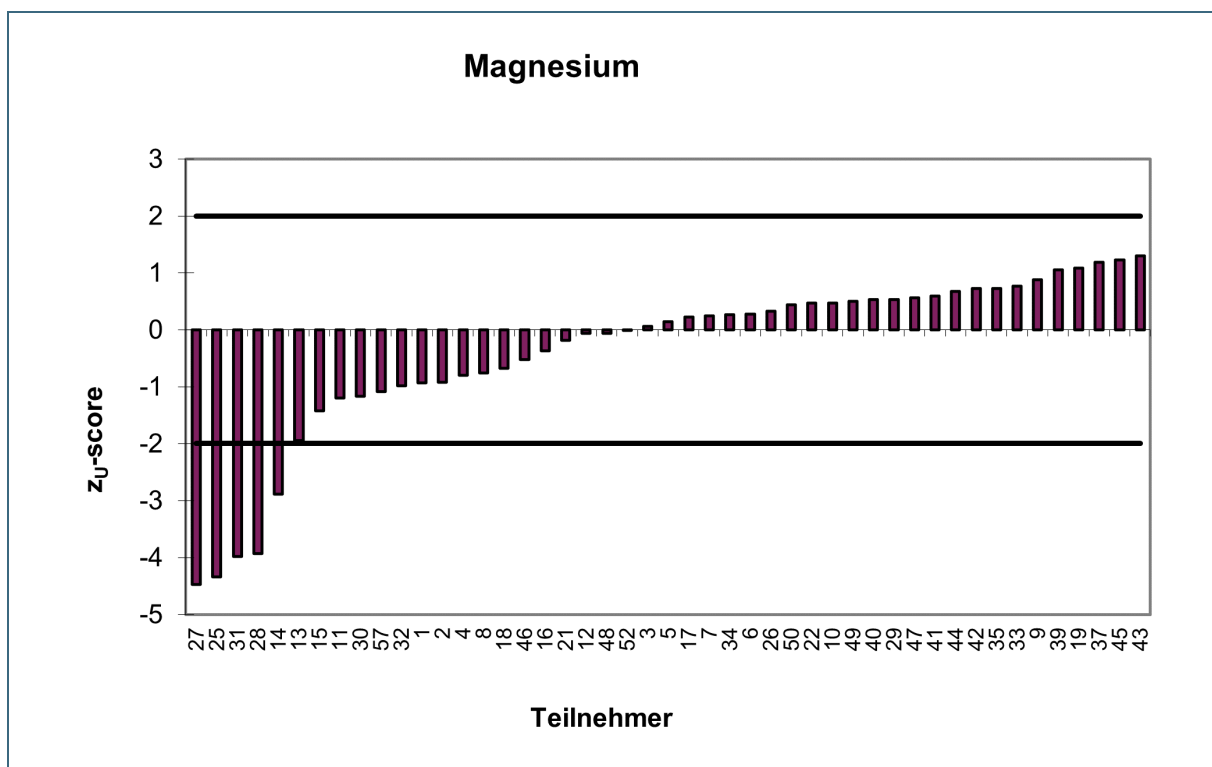


Abb. 52: Magnesium – z_u-Scores der Teilnehmer

7.2.6 Zusammenfassung zu-Score-Auswertungen der Alkali- und Erdalkalimetalle

Die Ergebnisse von 7 Teilnehmern liegen bei einzelnen oder mehreren Alkali- bzw. Erdalkali-Metallen außerhalb der jeweiligen Toleranzbereiche.

Teilnehmer	z _u -Score > 2,0			
	Ca	Mg	K	Na
14		-2,9		
19				2,2
25		-4,3		
27	-2,2	-4,5	-2,3	
28		-3,9		
30			-2,5	
31		-4,0		

Abb. 53: Erdalkali- und Alkalimetalle – Ergebnisse außerhalb der Toleranzgrenzen

Die auffälligsten Abweichungen vom robusten Mittelwert traten mit z_u-Scores von -2,9 bis -4,5 bei Magnesium auf. Die Teilnehmer Nr. 25, Nr. 27, Nr. 28 und Nr. 31 mit den z_u-Scores von -2,9 bis -4,5 bei Magnesium führten die Probenahme am selben Tag Woche durch. Schon dies ist ein Indiz dafür, dass die deutlichen Abweichungen der Ergebnisse vom robusten Gesamtmittelwert möglicherweise nicht maßgeblich durch die Probenahmen bedingt sind.

Die am Probenahmetag von den Teilnehmern vor Ort gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten zeigten keine wesentlichen Abweichungen zu den übrigen Ringversuchstagen. Daher sind auch keine ausschlaggebenden Änderungen in der mineralischen Zusammensetzung des Grundwassers am Probenahmetag der Teilnehmer anzunehmen. Primär im analytischen Bereich zu suchende Ursachen sind daher nicht auszuschließen.

7.3 Analyseergebnisse der Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat)

7.3.1 Standardabweichungen, Mittelwerte und Spannweiten

Die Vergleichsstandardabweichungen der Konzentrationen in den Proben der Teilnehmer und die relative Wiederholstandardabweichung der Konzentrationen in den Proben der Vergleichsprobenehmer – jeweils normiert auf den betreffenden Mittelwert – sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 14: rel. Vergleichs- und rel. Wiederholstandardabweichungen von Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}

Probenehmer	%	Cl	NO ₃	SO ₄
Teilnehmer	<i>relative Vergleichsstandardabweichung</i>	2,51	3,67	3,37
Vergleichsprobenehmer	<i>relative Wiederholstandardabweichung</i>	4,3	3,6	4,46

Die Mittelwerte und Spannweiten sind in Tab. 15 gegenübergestellt.

Tab. 15: Mittelwerte und Spannweiten der Ergebnisse der Anionen (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})

Chlorid mg/l	Mittelwert*	Spannweite
Teilnehmer	134,23	32,17
Vergleichsprobenehmer	135,01	13,5253
Nitrat mg/l	Mittelwert*	Spannweite
Teilnehmer	8,98	1,45
Vergleichsprobenehmer	8,94	1,01
Sulfat mg/l	Mittelwert*	Spannweite
Teilnehmer	37,56	5,99
Vergleichsprobenehmer	37,30	3,88

* robuster Mittelwert Teilnehmer
sowie Mittelwert Vergleichsprobenehmer

Die robusten Gesamtmittelwerte der Konzentrationen in den Proben der Teilnehmerteams stimmen sehr gut mit den Mittelwerten des Vergleichsprobenteams überein. Erwartungsgemäß sind die Spannweiten der Teilnehmerteams größer als die des Vergleichsprobenteams.

7.3.2 Ergebnisdiagramme und z_u-Scores von Chlorid

Das Konzentrationsdiagramm, die Toleranzgrenzen und die z_u-Scores für Chlorid sind nachfolgend aufgeführt:

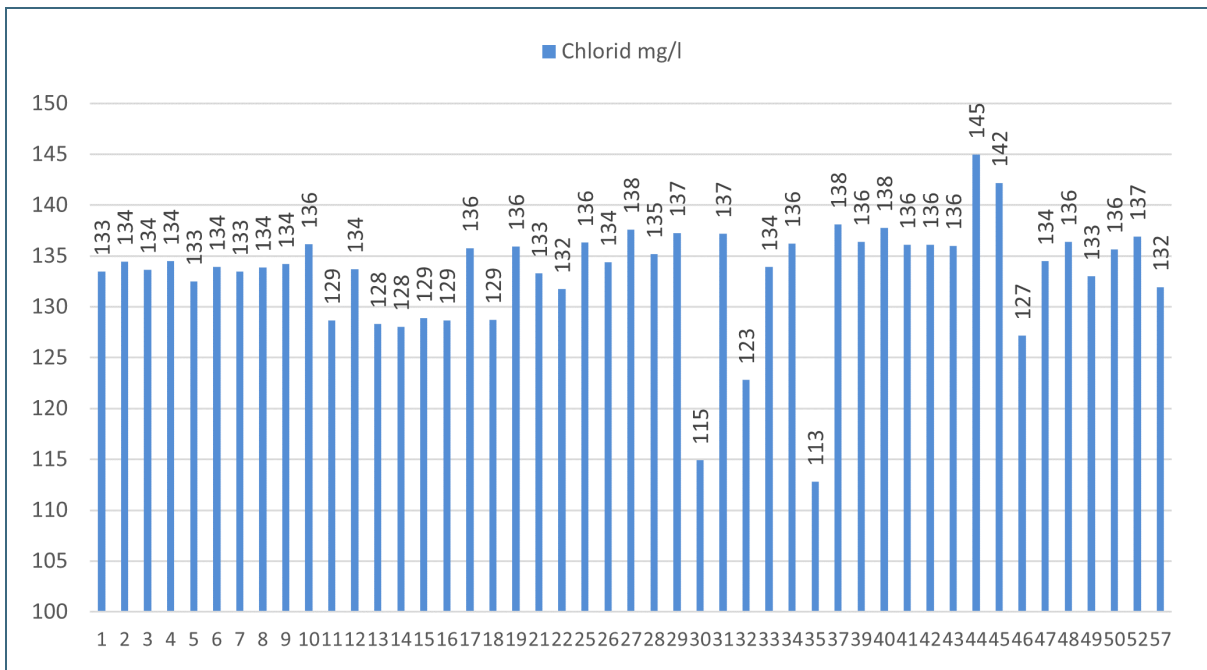
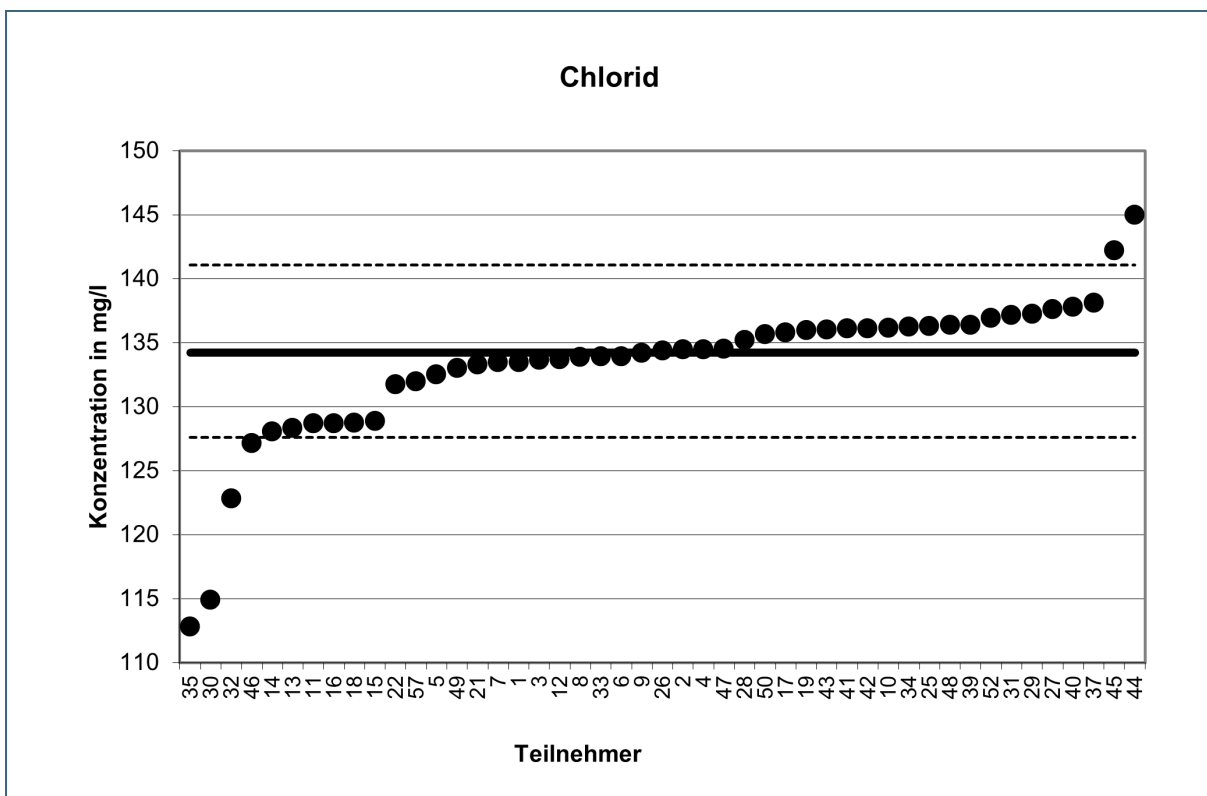
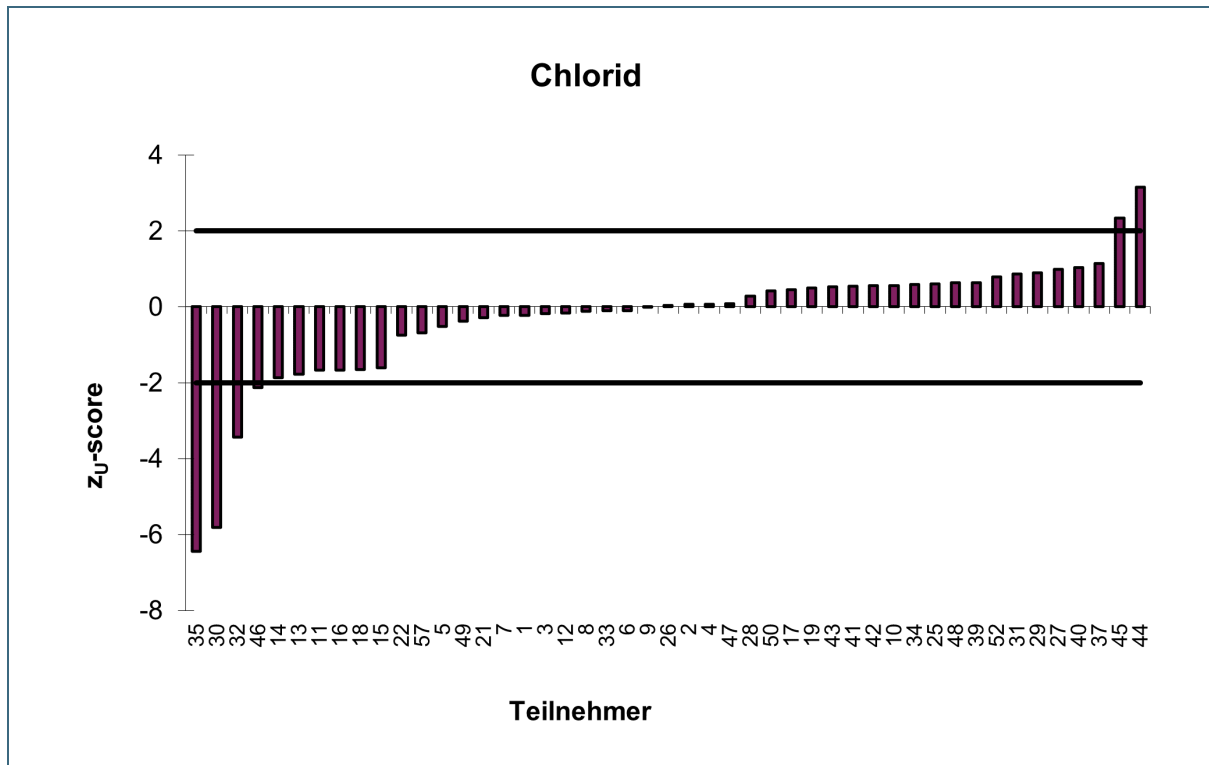


Abb. 54: Chlorid – Ergebnisse der Teilnehmer



Abb. 56: Chlorid – z_u-Scores der Teilnehmer

7.3.3 Ergebnisdiagramme und z_u-Scores von Nitrat

Das Konzentrationsdiagramm, die Toleranzgrenzen und die z_u-Scores für Nitrat sind nachfolgend aufgeführt:

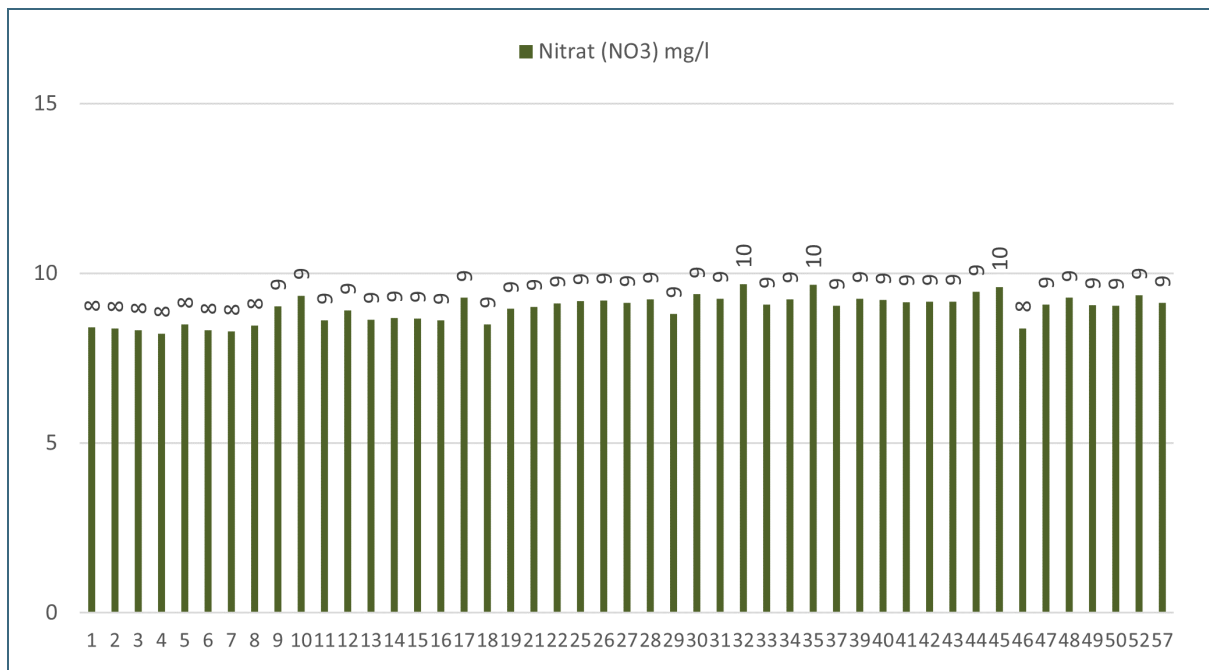


Abb. 57: Nitrat - Konzentrationen der Teilnehmer

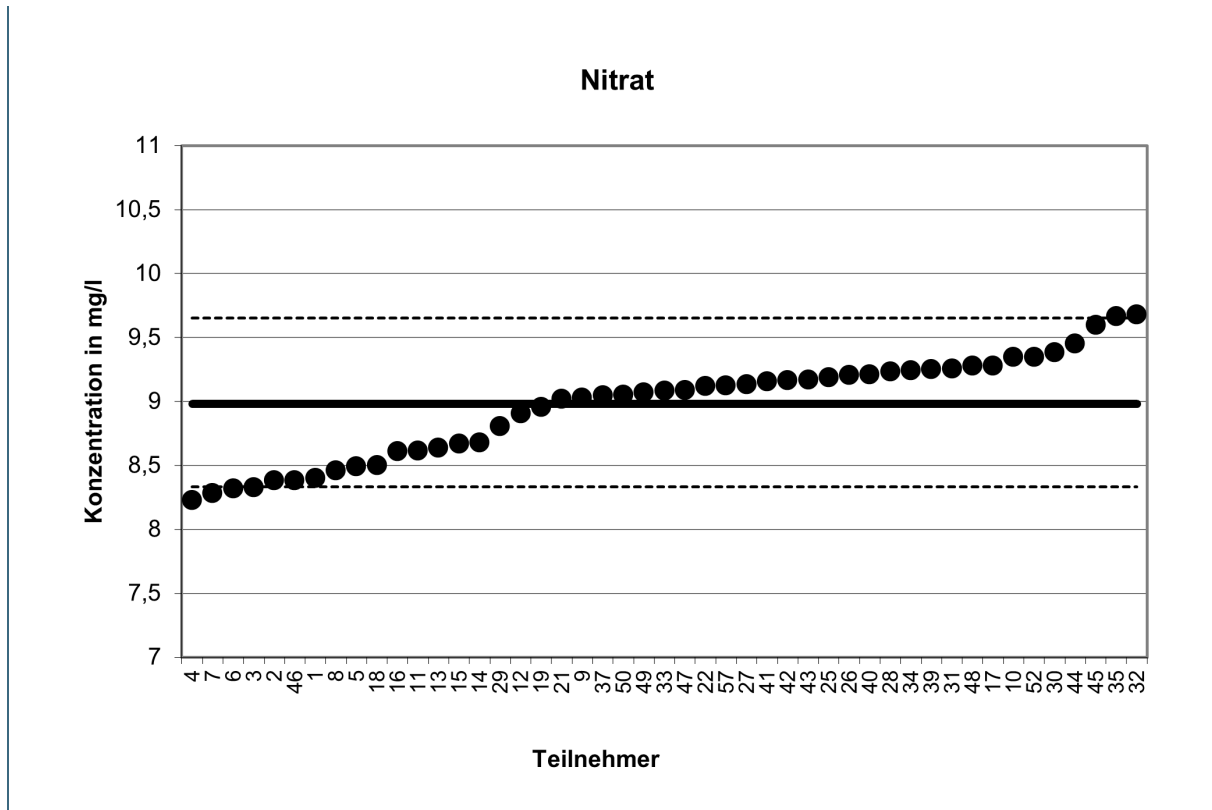


Abb. 58: Nitrat in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

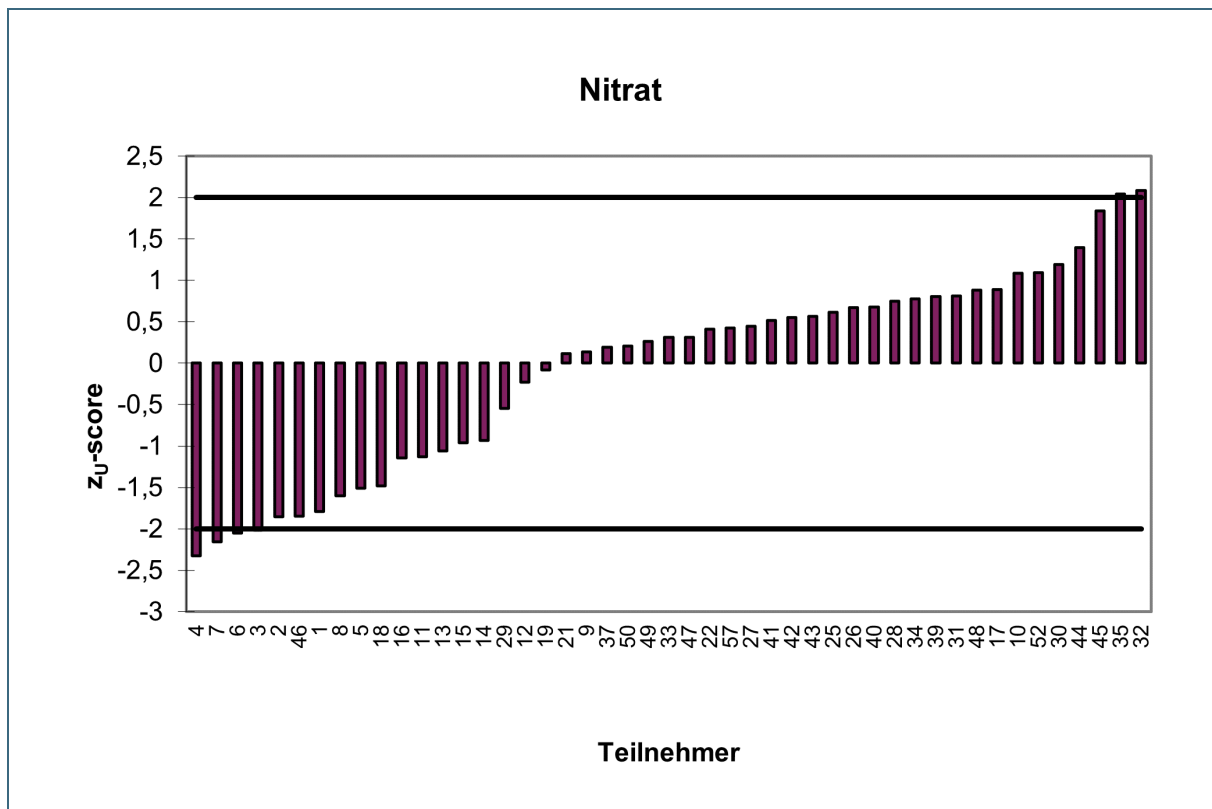


Abb. 59: Nitrat – z_U-Scores der Teilnehmer

7.3.4 Ergebnisdiagramme und z_u-Scores von Sulfat

Das Konzentrationsdiagramm, die Toleranzgrenzen und die z_u-Scores für Sulfat sind nachfolgend aufgeführt:

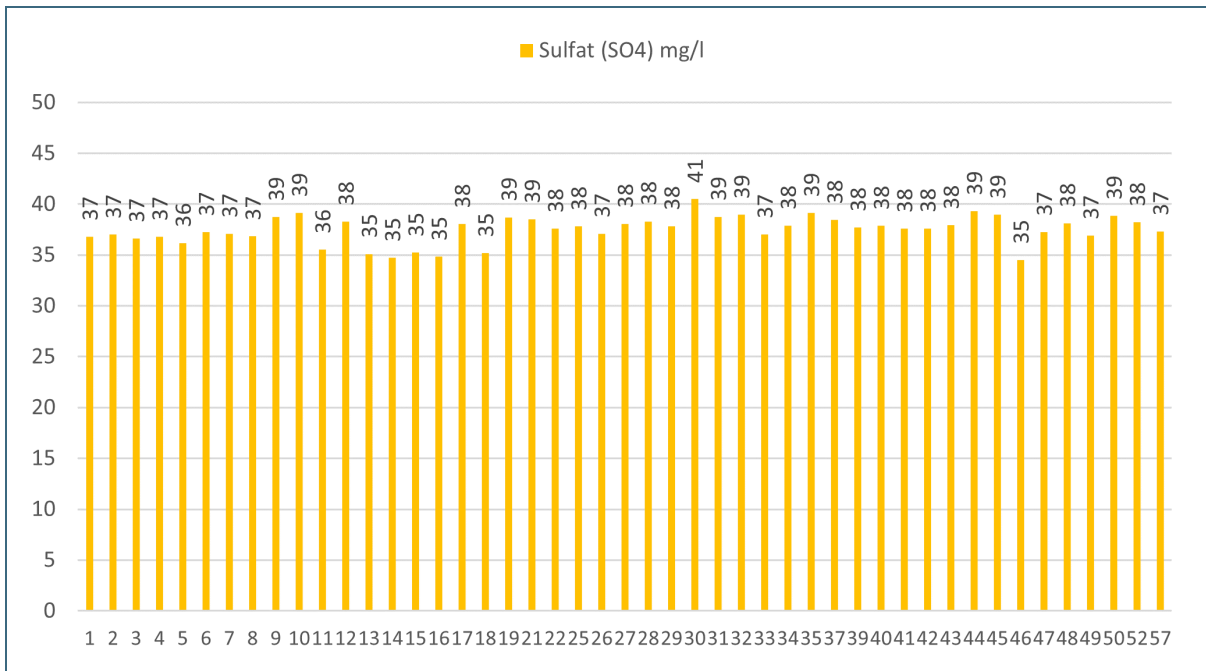


Abb. 60: Sulfat - Ergebnisse – Teilnehmer und Vergleichsprobenehmer

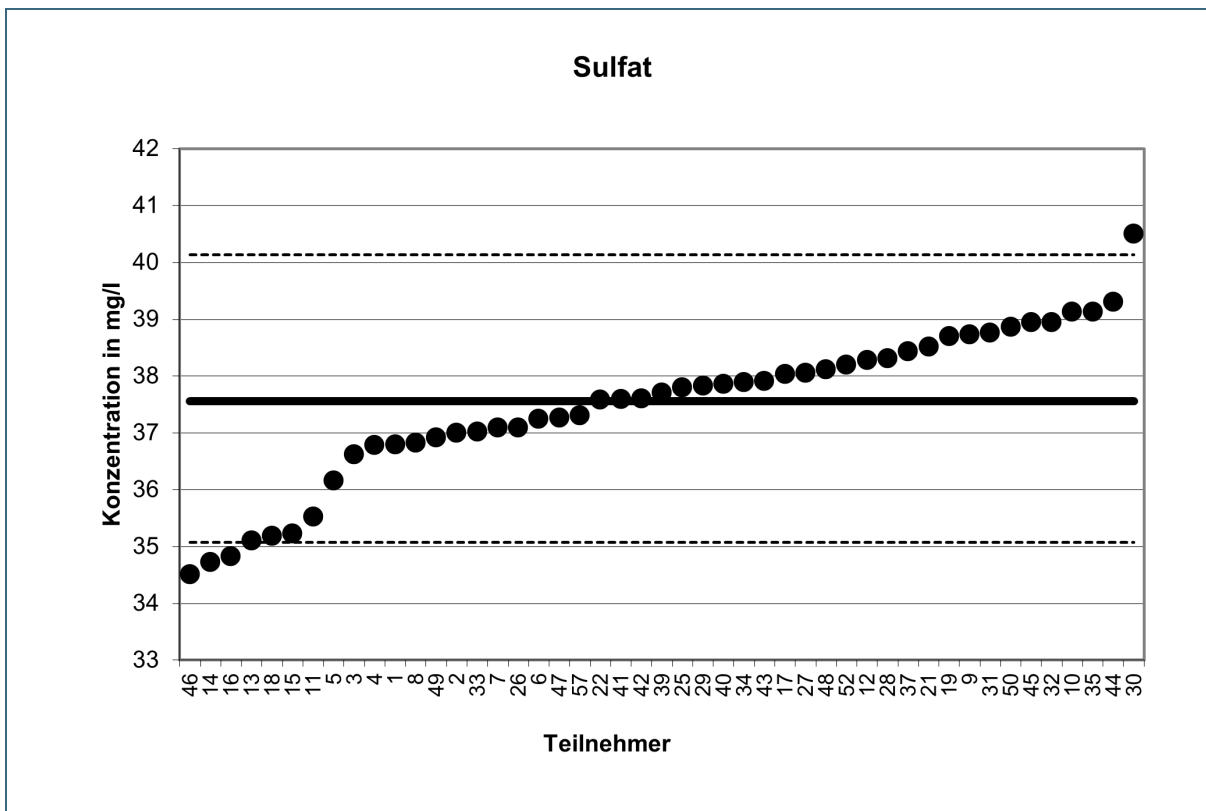


Abb. 61: Sulfat in mg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

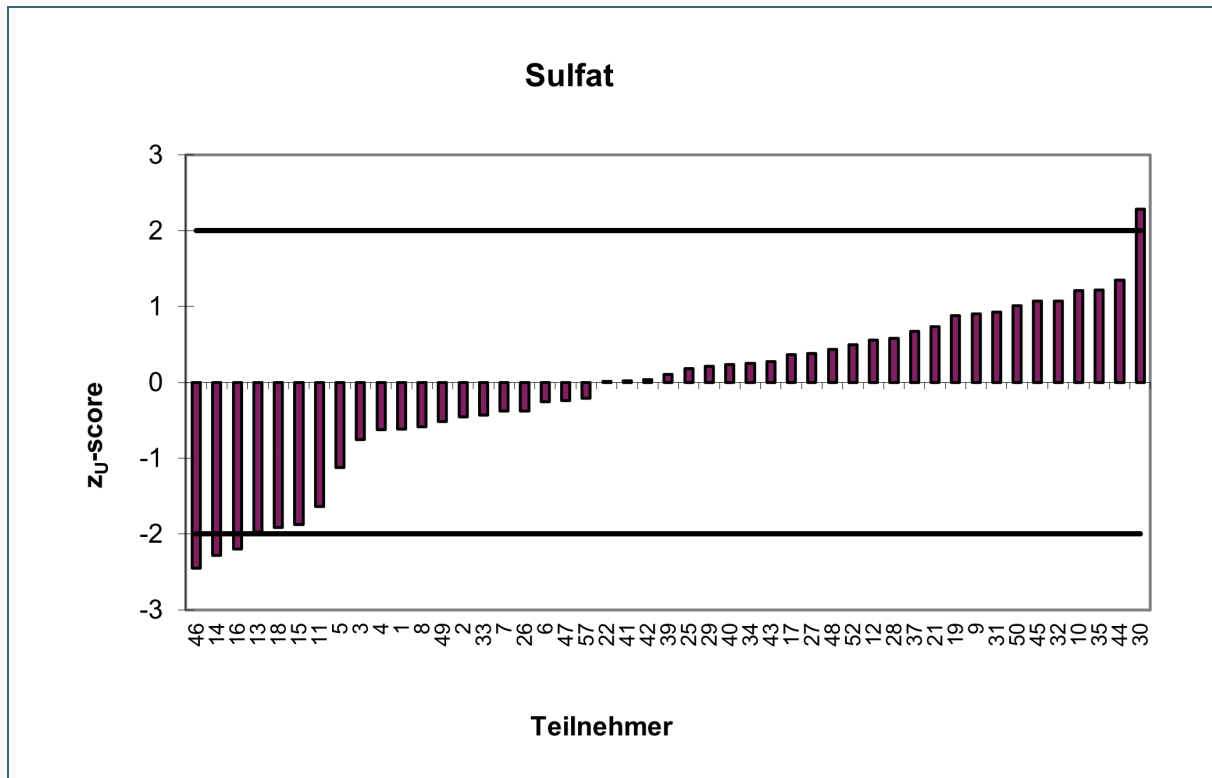


Abb. 62: Sulfat – z_U-Scores der Teilnehmer

7.3.5 Zusammenfassung zu-Score-Auswertungen der Anionen

Bei 11 Teilnehmern ergaben die Konzentrationen in den Proben für einzelne oder mehrere Anionen einen $|z_u\text{-Score}| > 2,0$.

Teilnehmer	$ z_u\text{-Score} > 2,0$		
	Cl	NO ₃	SO ₄
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

Abb. 63: Anionen – Ergebnisse außerhalb der-Toleranzgrenzen

Besonders auffällige Abweichungen vom robusten Mittelwert traten mit z_u -Scores von +3,1 bis -6,4, bei Chlorid auf. Die Teilnehmer Nr. 30, Nr. 32 und Nr. 35 mit den z_u -Scores von -3,4 bis -6,4 bei Chlorid führten die Probenahme am selben Tag durch. An diesem Tag lagen keine merklichen Änderungen der physikochemischen Vor-Ort-Parameter vor. Schon dies ist ein Indiz dafür, dass die deutlichen Abweichungen der Ergebnisse vom robusten Gesamtmittelwert nicht durch die Probenahmen bedingt sind. Ohnehin ist hier nicht zu erwarten, dass Minderbefunde durch die Probenahme verursacht werden können. Wie auch bei Magnesium, sind für den Parameter Chlorid eher im analytischen Bereich zu suchende Ursachen nicht auszuschließen.

7.4 Analyseergebnisse Schwermetalle

7.4.1 Standardabweichungen, Mittelwerte und Spannweiten

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen der Teilnehmer und die relativen Wiederholstandardabweichungen der Vergleichsprobenehmer – jeweils normiert auf den betreffenden Mittelwert – sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 16: Vergleichs- und Wiederholstandardabweichungen der Schwermetalle

Probenehmer	%	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn
Teilnehmer	<i>relative Vergleichsstandardabweichung</i>	139,94	70,24	131,9	123,31	109,45	100,23
Vergleichsprobenehmer	<i>relative Wiederholstandardabweichung</i>	168,91	9,74	207,63	158,4	147,72	152,2

Die Auswertung oben bezieht sich auf Konzentrationen, die teilweise deutlich unterhalb der jeweils vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze lagen. Erwartungsgemäß treten hier sehr große Streuungen auf. Wie im Diskussionsteil dieses Berichtes erläutert wird, waren dennoch auch Ergebnisse unter der jeweils vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze auswertbar. Das Labor hat hier also präzisere Ergebnisse geliefert als aufgrund der angegebenen Bestimmungsgrenzen zu erwarten war.

Die Mittelwerte und Spannweiten sind in Tab. 17 gegenübergestellt.

Tab. 17: Mittelwerte und Spannweiten der Schwermetallkonzentrationen

Schwermetall	Teilnehmer Gesamtmittelwert, robust	Mittelwert Vergleichsprobe- nehmerteam	Spannweite Teilnehmerfeld	Spannweite Vergleichsprobe- nehmerteam
Blei in µg/l	0,017	0,045	1,52	0,19
Kobalt in µg/l	0,022	0,144	1,21	0,22
Kupfer in µg/l	0,204	0,413	7,07	2,37
Mangan in µg/l	0,136	0,288	2,87	1,19
Zink in µg/l	2,247	0,392	40,44	1,15
Nickel in µg/l	0,214	0,090	6,00	0,36
Chrom in µg/l	0,259	0,240	3,50	0,09

Die robusten Gesamtmittelwerte der Teilnehmer und die Mittelwerte der Vergleichsprobenehmer stimmen wegen der starken Streuung bei den niedrigen Konzentrationen nur im Fall von Chrom gut überein. Erwartungsgemäß sind die Spannweiten der Teilnehmerteams auch bei den Schwermetallen größer als die des Vergleichsprobenteams. Die auffällig große Spannweite von Zink ist durch einen deutlichen Überbefund in der Probe des Teilnehmers Nr. 57 bedingt.

7.4.2 Analyseergebnisse Blei

Die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze für Blei wurde mit Ausnahme von Teilnehmer Nr. 39 durchweg unterschritten. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Blei ein Verschleppungsrisiko besteht.

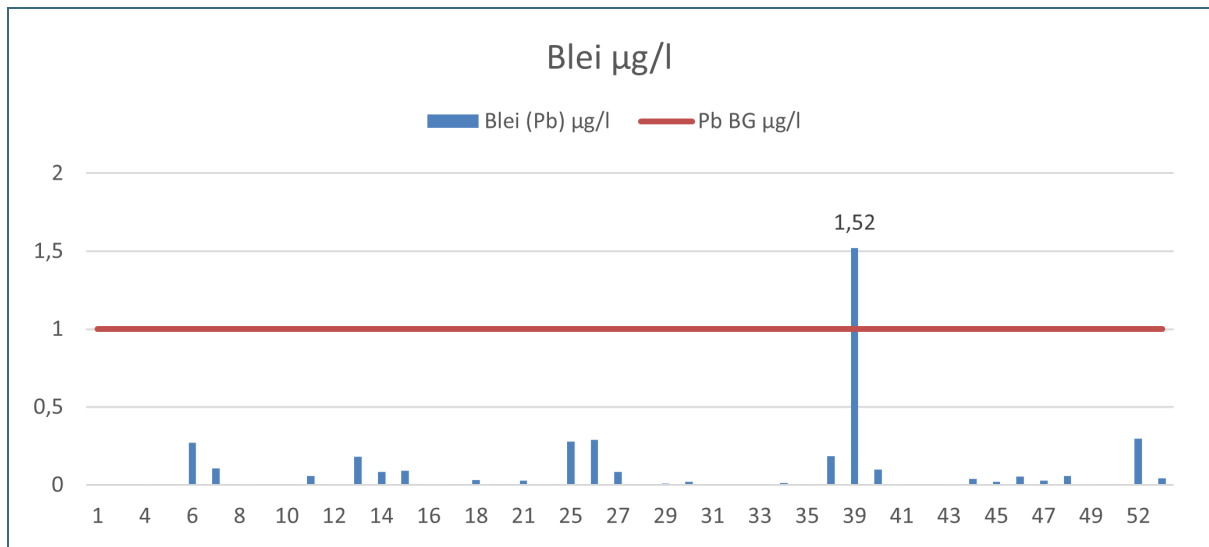


Abb. 64: Blei in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze

In der Probe des Teilnehmers Nr. 39 wurde eine Blei-Konzentration von 1,5 µg/l bestimmt. Diese Konzentration lag deutlich über dem Niveau der übrigen Teilnehmer, der oberen Toleranzgrenze und oberhalb der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze. Sie kann somit als Indikator für eine Querkontaminationen mit Blei gewertet werden. Auch die Blei-Konzentrationen in den Proben weiterer Teilnehmerteams ragen heraus.

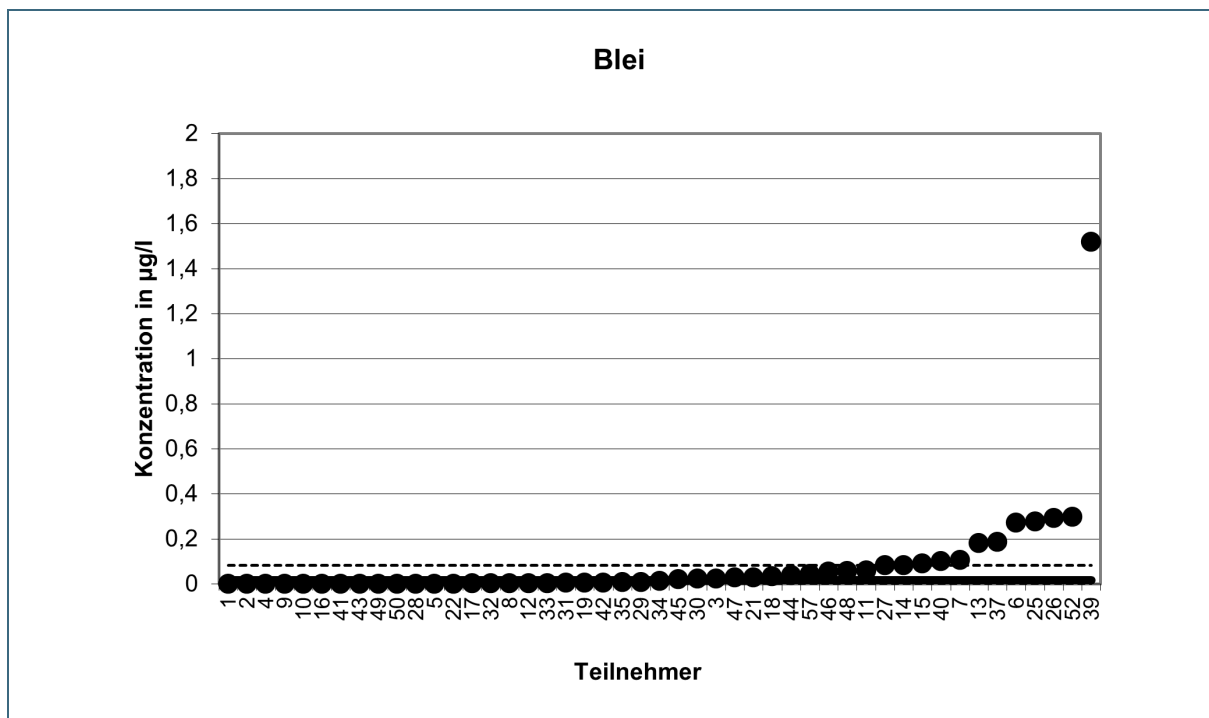
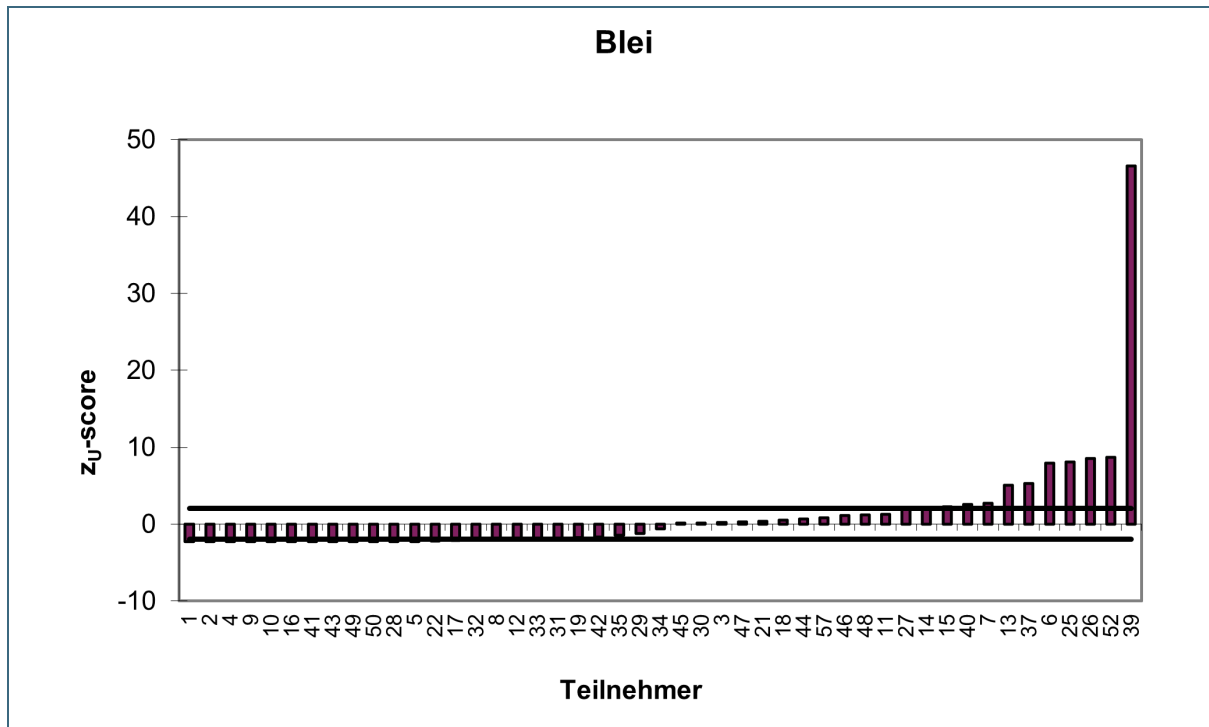


Abb. 65: Blei in µg/l – Konzentrationen der Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

Abb. 66: Blei – z_u-Scores der Konzentrationen der Teilnehmer

Bei den Teilnehmern Nr. 6, 7, 13, 25, 26, 37 und 52 ist der z_u-Score > 2,0 Einheiten.

Teilnehmer	z _u -Score > 2,0
	Pb
6	7,9
7	2,7
13	5,1
15	2,3
25	8,1
26	8,5
37	5,3
39	46,6
52	8,8

Abb. 67: Blei – Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze

z_u-Scores > 2,0 können ein Indiz auf mögliche nachteilige Beeinflussungen des Probenmaterials durch Blei sein – auch wenn die zugehörigen Konzentrationen unter der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze liegen.

Die von den Teilnehmern mit Ergebnissen oberhalb der oberen Toleranzgrenze von Blei genutzten Probenahmegeräte bzw. -einrichtungen, die in unmittelbaren Kontakt mit dem Probenmaterial kamen,

sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst. Bei 4 dieser Teilnehmer waren Messingteile vor dem Probenahme-Abzweig verbaut.

Tab. 18: Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Blei > Toleranzgrenze

Teilnehmer Nummer	6	7	13	15	25	26	37	39	52
Pumpe Typ	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	SQE 3-55	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1
Steigleitung Typ	Rohre GRUNDFOS	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	Rohre	GRUNDFOS Rohre
Steigleitung Material	PVC	PVC	PVC	PVC	HDPE	PVC	HDPE	HDPE	PVC
Bypass Typ	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau, Gastechnik-Kupplungen	Eigenbau, Gardena	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau
Bypass Material	Messing, Edelstahl, Teflon	PVC	Edelstahl	PVC, Gartenschlauch, Messing, Silikon	Edelstahl, Teflon, Glas	Edelstahl, Teflon	Edelstahl, verchromtes Messing, Messing	Edelstahl, Messing (Schieber)	Edelstahl
Abfülleinrichtung am Bypass Typ	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch mit Glasrohr	Schlauch	Rohr	Rohr	Rohr (Legionellenprobenahmerohr verglüt)
Abfülleinrichtung am Bypass Länge [mm]	320	85	380	300	380 Schlauch, 200 Glasrohr	110	100	130	180
Abfülleinrichtung am Bypass Material	Teflon	Teflon	PVC, Teflon	Silikon	Schlauch - Teflon, Glasrohr	Teflon	verchromtes Messing	Edelstahl	Edelstahl

7.4.3 Analyseergebnisse Chrom

Die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze von Chrom wurde mit Ausnahme der Proben der Teilnehmer Nr. 13, 14, 16 und 45 durchweg unterschritten. Chrom ist wie Nickel, Cobalt und Mangan Bestandteil u.a. von Stahllegierungen.

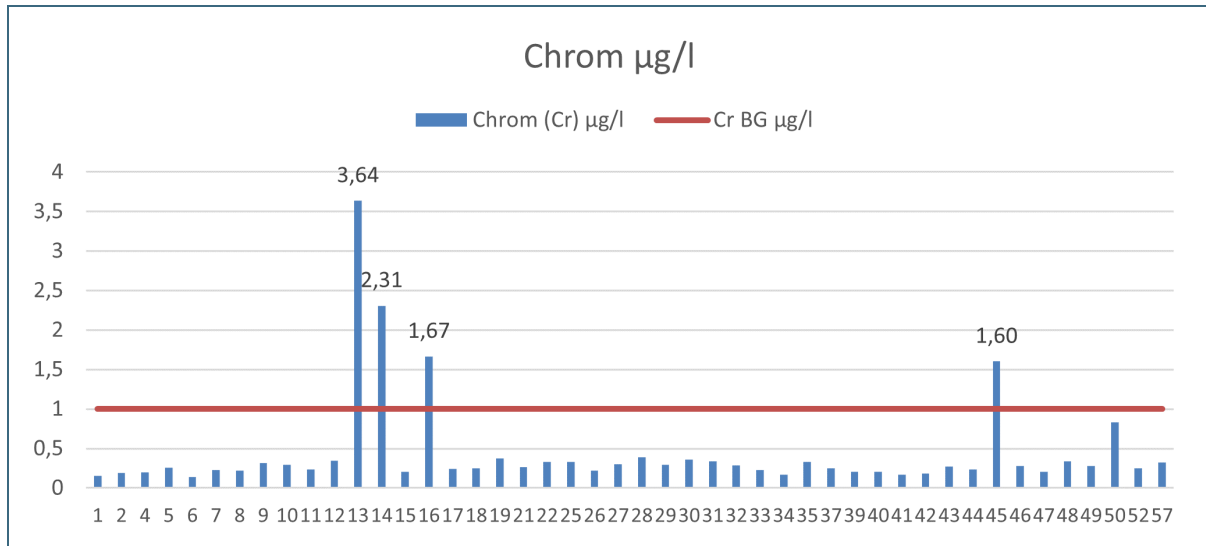


Abb. 68: Chrom in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze

In den Proben der Teilnehmerteams Nr. 13, 14, 16 und 45 wurden Chrom-Konzentrationen oberhalb der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze und deutlich oberhalb der Ergebnisse des übrigen Teilnehmerfeldes bestimmt. Der Nachweis von Chrom kann als Indikator für vorliegende Querkontaminationen gewertet werden.

Das Ergebnis des Teilnehmers Nr. 50 liegt ebenfalls deutlich oberhalb der Toleranzgrenze und den Ergebnissen des übrigen Teilnehmerfeldes. Dieses Ergebnis ist ein Indiz auf eine Querkontamination – auch wenn es unterhalb der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze liegt.

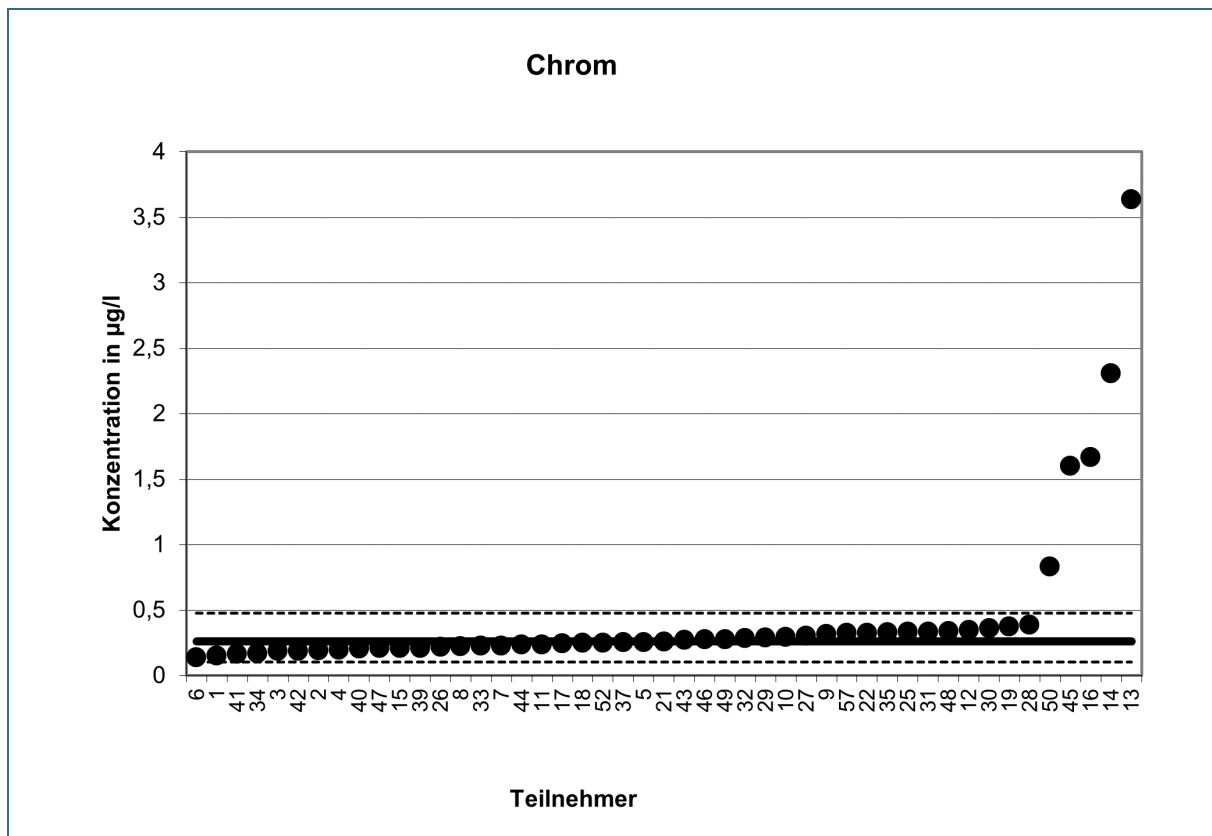


Abb. 69: Chrom in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

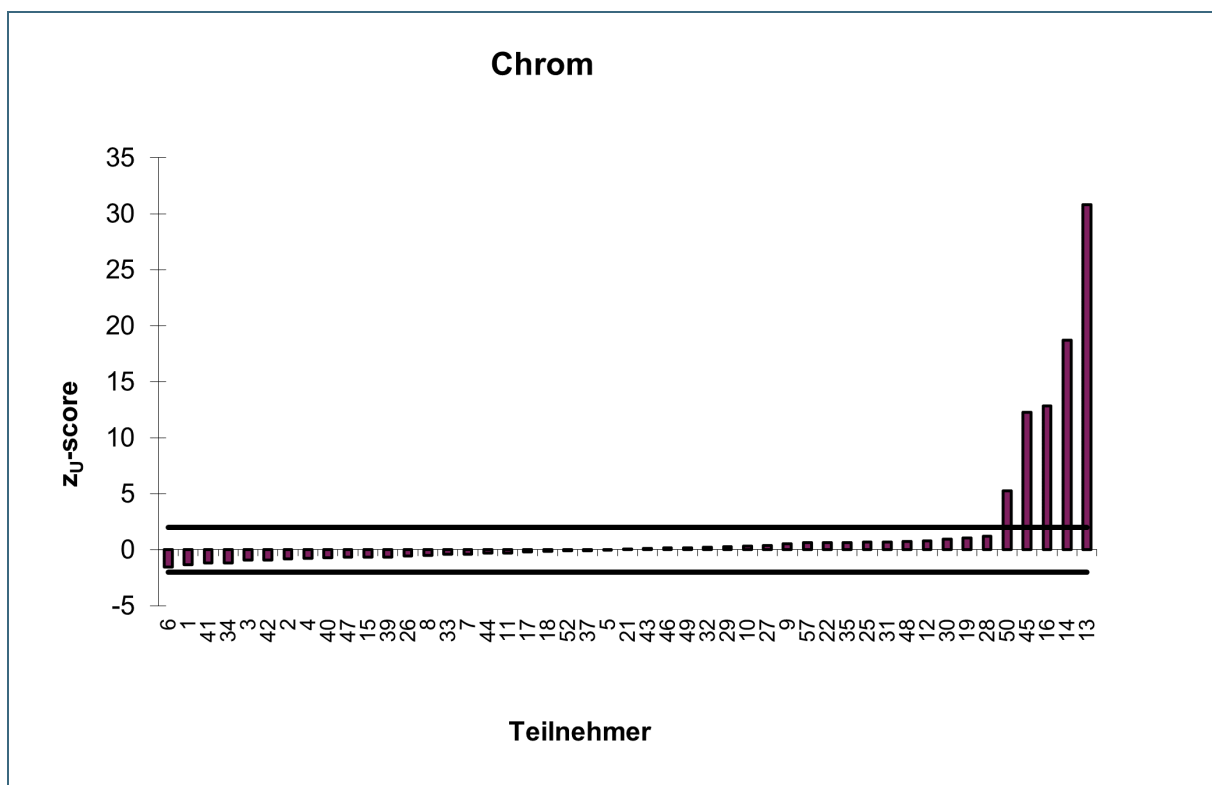


Abb. 70: Chrom – zu-Scores der Konzentrationen der Teilnehmer

Neben den Teilnehmerteams Nr. 13, Nr. 14, Nr. 16 und Nr. 45 ist auch beim Teilnehmerteam Nr. 50 der z_u -Score $> 2,0$.

Teilnehmer	z_u -Score $> 2,0$
	Cr
13	30,8
14	18,7
16	12,8
45	12,2
50	5,2

Abb. 71: Chrom– Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze

Als mögliche Ursache kommen z. B. verchromte Verschraubungen in Frage.

Nachfolgende Tabelle fasst die potentiell ergebnisrelevanten Feststellungen der Teilnehmer mit z_u -Score $> 2,0$ für den Untersuchungsparameter Chrom zusammen.

Die von den Teilnehmern mit Konzentrationen oberhalb der oberen Toleranzgrenze von Chrom genutzten Probenahmegeräte bzw. -einrichtungen, die in unmittelbaren Kontakt mit dem Probenmaterial kommen, sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Bei drei der fünf Teilnehmerteams mit z_u Score $> 2,0$ besteht der Probenahme-Abzweig aus Stahl.

Tab. 19: Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Chrom > Toleranzgrenze

Teilnehmer Nummer	13	14	16	45	50
Pumpe Typ	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1
Steigleitung Typ	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	Rohre	GRUNDFOS Rohre
Steigleitung Material	PVC	PVC	HDPE	HDPE	PVC
Bypass Typ	Eigenbau, Gastechnik- Kupplungen	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau mit Hanfabdichtungen der Gewinde	Eigenbau, Gardena
Bypass Material	Edelstahl	Messing (Kupplungen) und Edelstahl (Rohre, Schieber)	HDPE, Teflon	Edelstahl, Hanf	PE weich, PVC
Abfülleinrichtung am Bypass Typ	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch
Abfülleinrichtung am Bypass Länge [mm]	380	1000	280	170	25
Abfülleinrichtung am Bypass Material	PVC, Teflon	Teflon	HDPE	Teflon mit Weich- PVC Überwurf	weich PE

7.4.4 Analyseergebnisse Nickel

Die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze von Nickel wurde mit Ausnahme der Probe des Teilnehmerteams Nr. 13 durchweg unterschritten. Nickel ist wie Chrom, Cobalt und Mangan Bestandteil u. a. von Stahllegierungen.

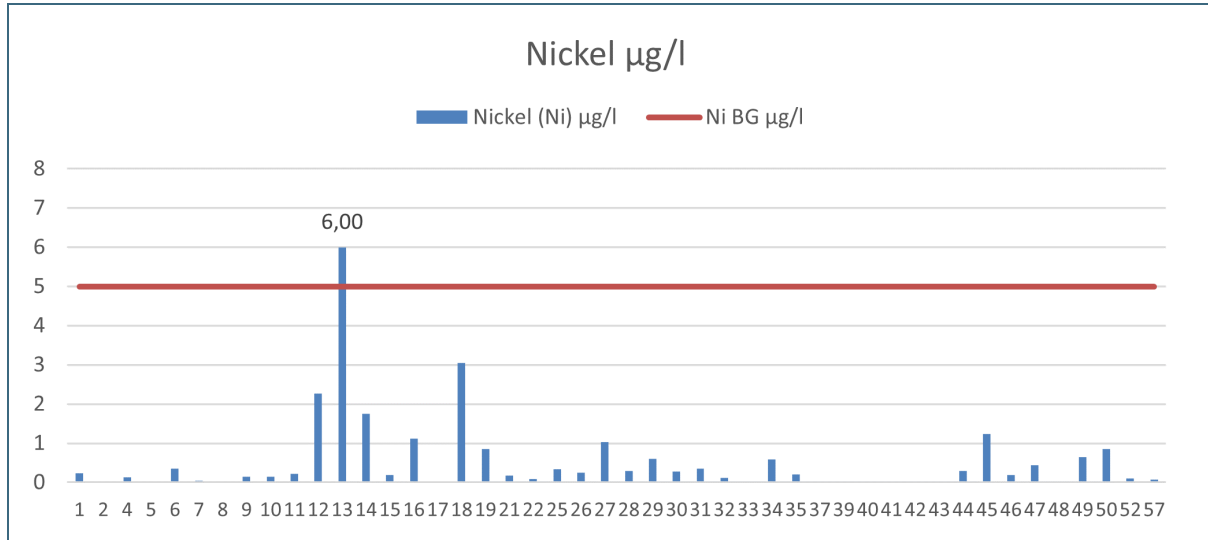
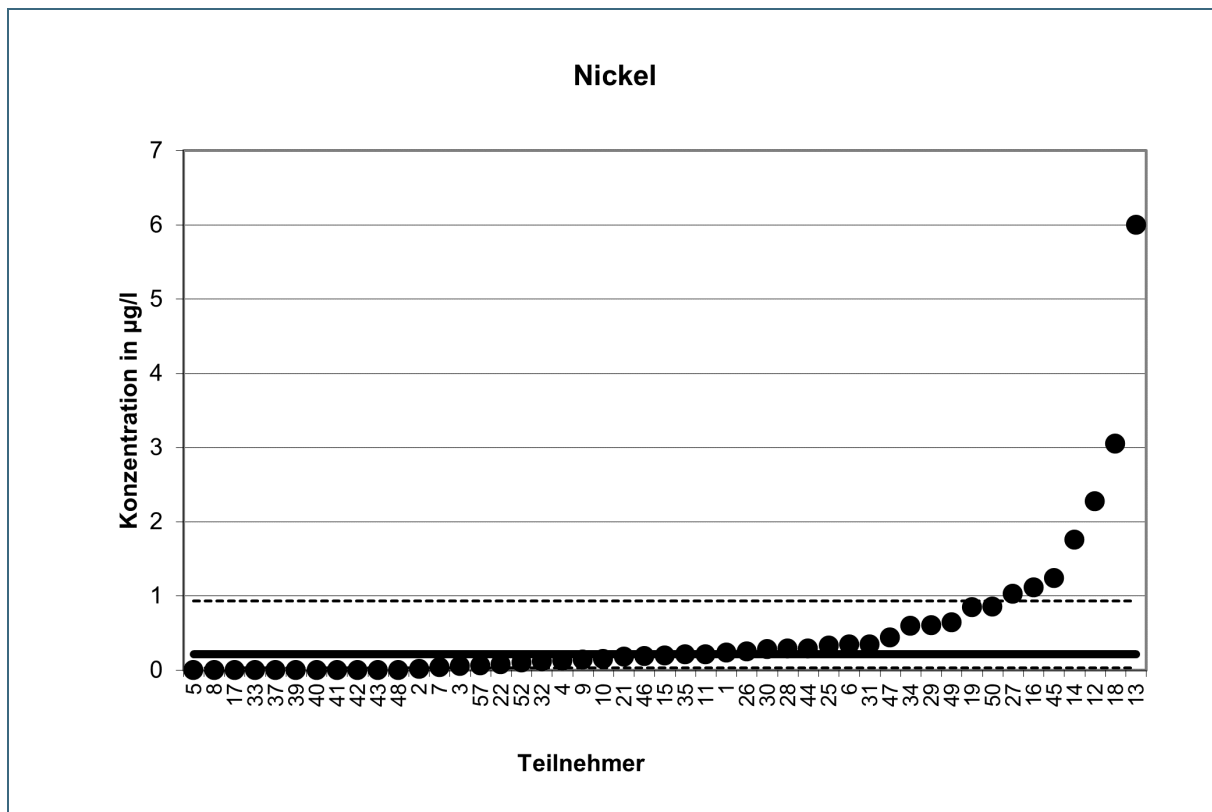


Abb. 72: Nickel in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze

Bei Teilnehmerteam Nr. 13 wurden 6 µg/l Nickel analytisch bestimmt. Diese Konzentration liegt deutlich über dem Niveau der übrigen Teilnehmerteams und oberhalb der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze. Die gegenüber den übrigen Teilnehmerteams erhöhte Nickel-Konzentration in der Probe des Teilnehmerteams Nr. 13 kann als Indikator für eine Kontaminationen gewertet werden.

Die z_U-Score-Auswertung zeigt, dass die Nickel-Konzentrationen in den Proben von insgesamt sieben Teilnehmerteams über der oberen Toleranzgrenze liegen.



Die Nickel-Konzentrationen in den Proben der Teilnehmerteams Nr. 12, Nr. 13, Nr. 14, Nr. 16, Nr. 18, Nr. 27 und Nr. 45 überschritten die obere Toleranzgrenze.

Teilnehmer	z_u-Score > 2,0
	Ni
12	5,7
13	16,1
14	4,3
16	2,5
18	7,9
27	2,3
45	2,8

Abb. 75: Nickel – Teilnehmer mit Ergebnissen oberhalb der-Toleranzgrenze

Ein z_u-Score > 2,0 kann ein Indiz auf mögliche nachteilige Beeinflussungen des Probenmaterials durch Nickel sein – auch wenn die zugehörige Nickel-Konzentration unter der vom Labor angegebenen Nachweisgrenze liegt.

Die von den Teilnehmerteams mit Konzentrationen oberhalb der oberen Toleranzgrenze genutzten Probenahmegeräte bzw. -einrichtungen, die in unmittelbaren Kontakt mit dem Probenmaterial kamen, sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst. 6 der 7 betroffenen Teilnehmerteams verwenden Verschraubungen aus Stahl oder/und Kupplungen aus Messing im Bereich des Probenahme-Abzweiges. In Verbindung mit den Ergebnissen bei Chrom erhärtet sich der Verdacht auf materialbedingte nachteilige Beeinflussungen der Proben.

Tab. 20: Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Nickel > Toleranzgrenze

Teilnehmer Nummer	12	13	14	16	18	27	45
Pumpe Typ	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1
Steigleitung Typ	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	Rohre
Steigleitung Material	PVC	PVC	PVC	HDPE	PVC	HDPE	HDPE
Bypass Typ	Eigenbau	Eigenbau, Gasttechnik- Kupplungen	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau mit Hanfabdichtungen der Gewinde
Bypass Material	PVC, Edelstahl, Teflon	Edelstahl	Messing (Kupplungen) und Edelstahl (Rohre, Schieber)	HDPE, Teflon	Edelstahl, verchromtes Messing	edelstahl	Edelstahl, Hanf
Abfülleinrichtung am Bypass Typ	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Rohr	fehlt	Schlauch
Abfülleinrichtung am Bypass Länge [mm]	320	380	1000	280	90		170
Abfülleinrichtung am Bypass Material	Teflon	PVC, Teflon	Teflon	HDPE	korrodiertes verchromtes Messing		Teflon mit Weich- PVC Überwurf

7.4.5 Analyseergebnisse Cobalt

Die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze von Cobalt wurde durchweg unterschritten. Cobalt ist wie Nickel, Chrom und Mangan Bestandteil u.a. von Stahllegierungen.

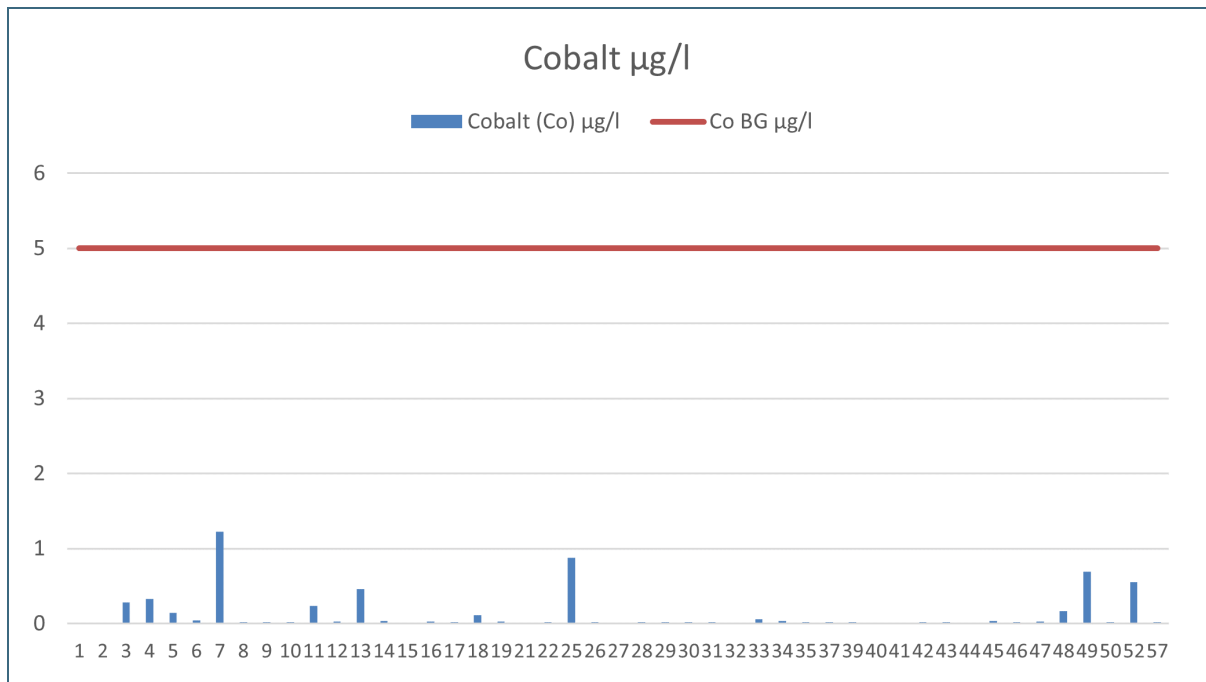


Abb. 76: Cobalt in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze

Bezogen auf den rechnerisch ermittelten robusten Gesamtmittelwert liegen die Cobalt-Konzentrationen in den Proben von insgesamt 12 Teilnehmerteams über der oberen Toleranzgrenze.

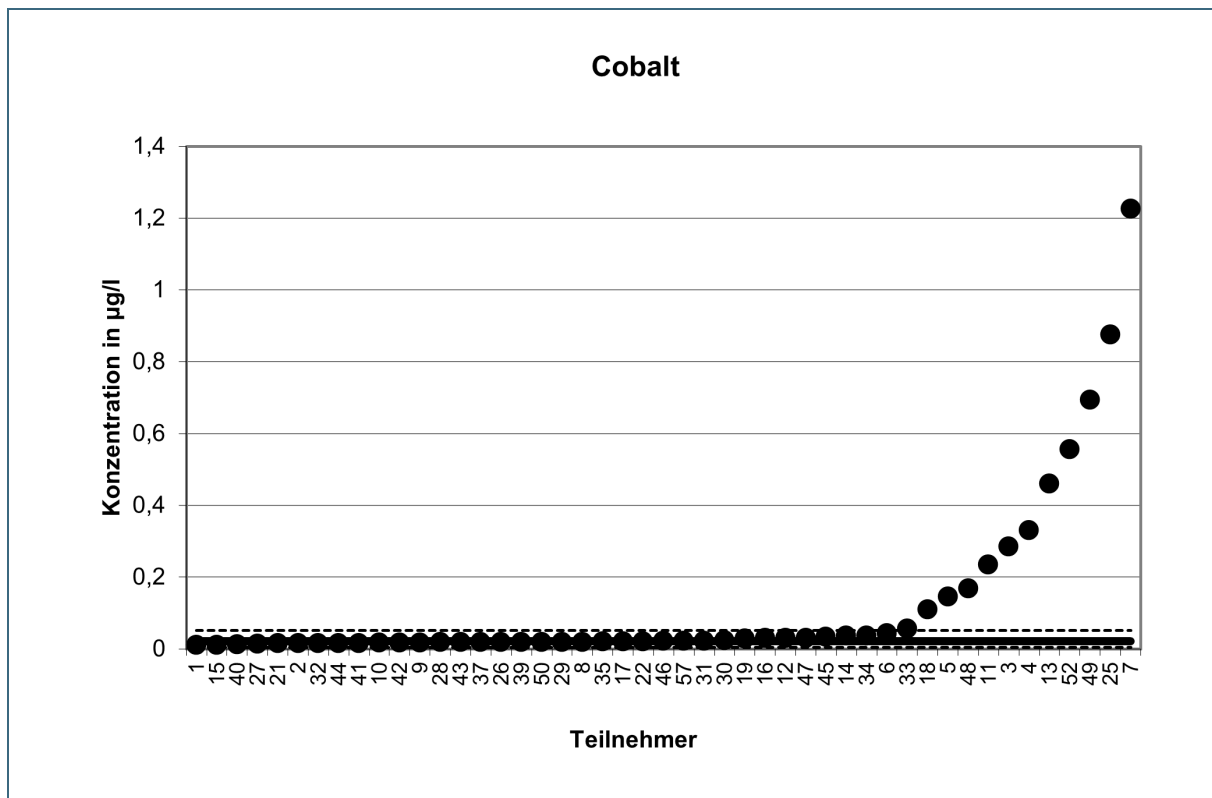


Abb. 77: Cobalt in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

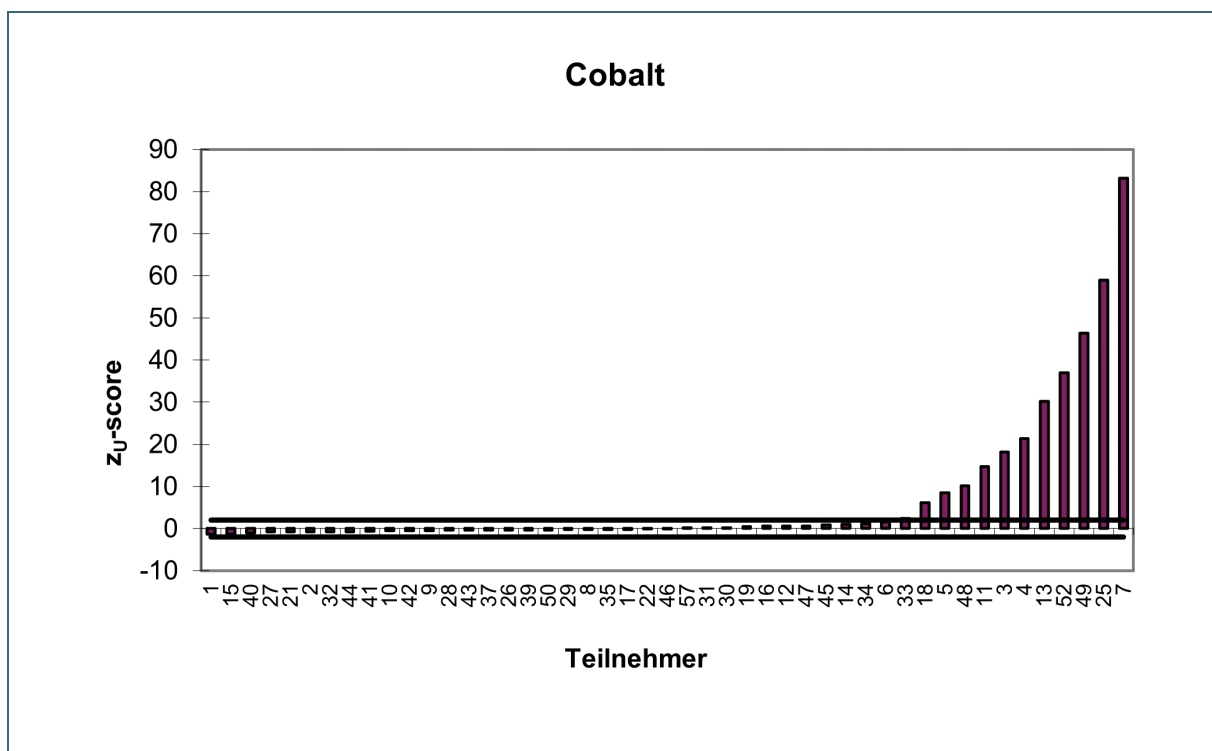


Abb. 78: Cobalt – z_U-Scores der Konzentrationen der Teilnehmer

Die z_u -Scores der Teilnehmer Nr. 3, Nr. 4, Nr. 5, Nr. 7, Nr. 11, Nr. 13, Nr. 18, Nr. 25, Nr. 33, Nr. 48, Nr. 49 und Nr. 52 sind größer als 2,0.

Teilnehmer	z_u -Score > 2,0
	Co
3	18,1
4	21,3
5	8,5
7	83,1
11	14,7
13	30,3
18	6,1
25	58,9
33	2,4
48	10,1
49	46,4
52	36,9

Abb. 79: Nickel– Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze

Die von den Teilnehmerteams mit Ergebnissen oberhalb der oberen Toleranzgrenze von Cobalt genutzten Probenahmegeräte bzw. -einrichtungen, die in unmittelbaren Kontakt mit dem Probenmaterial kamen, sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst. 9 der 12 betroffenen Teilnehmerteams verwendeten Stahl oder verchromtes Messing im Bereich des Probenahme-Abzweiges.

Tab. 21: Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Cobalt > Toleranzgrenze

Teilnehmer Nummer	3	4	5	7	11	13	18	25	33	48	49	52
Pumpe Typ	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1
Steigleitung Typ	Rohre	Rohre	Rohre	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	GRUNDFOS Rohre
Steigleitung Material	HDPE	HDPE	HDPE	PVC	PVC	PVC	PVC	HDPE	HDPE	PVC	HDPE	PVC
Bypass Typ	Edelstahlabzweig mit Hahn	Gardena	Eigenbau mit Legionellenprobenahmehahn	Eigenbau	Eigebau	Eigenbau, Gastechnik-Kupplungen	Eigebau	Eigenbau	Eigenbau	Gardena	Eigenbau	Eigenbau
Bypass Material	Edelstahl	PVC	Edelstahl	PVC	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl, verchromtes Messing	Edelstahl, Teflon, Glas	Edelstahl, Teflon	PVC, Teflon	Edelstahl, Teflon	Edelstahl
Abfülleinrichtung am Bypass Typ	Schlauch	Schlauch	Rohr	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Rohr	Schlauch mit Glasrohr	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Rohr (Legionellenprobenahmerohr verglüht)
Abfülleinrichtung am Bypass Länge [mm]	250	530	130	85	290	380	90	380 Schlauch, 200 Glasrohr	150	1600	100	180
Abfülleinrichtung am Bypass Material	Teflon	PE durchsichtig	Edelstahl	Teflon	Weich-PVC	PVC, Teflon	korrodiertes verchromtes Messing	Schlauch - Teflon, Glasrohr	Teflon	Teflon	Teflon	Edelstahl

7.4.6 Analyseergebnisse Mangan

Die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze von Mangan wurde in den Proben aller Teilnehmer unterschritten. Mangan ist wie Nickel, Cobalt und Chrom Bestandteil u.a. von Edelstahllegierungen.

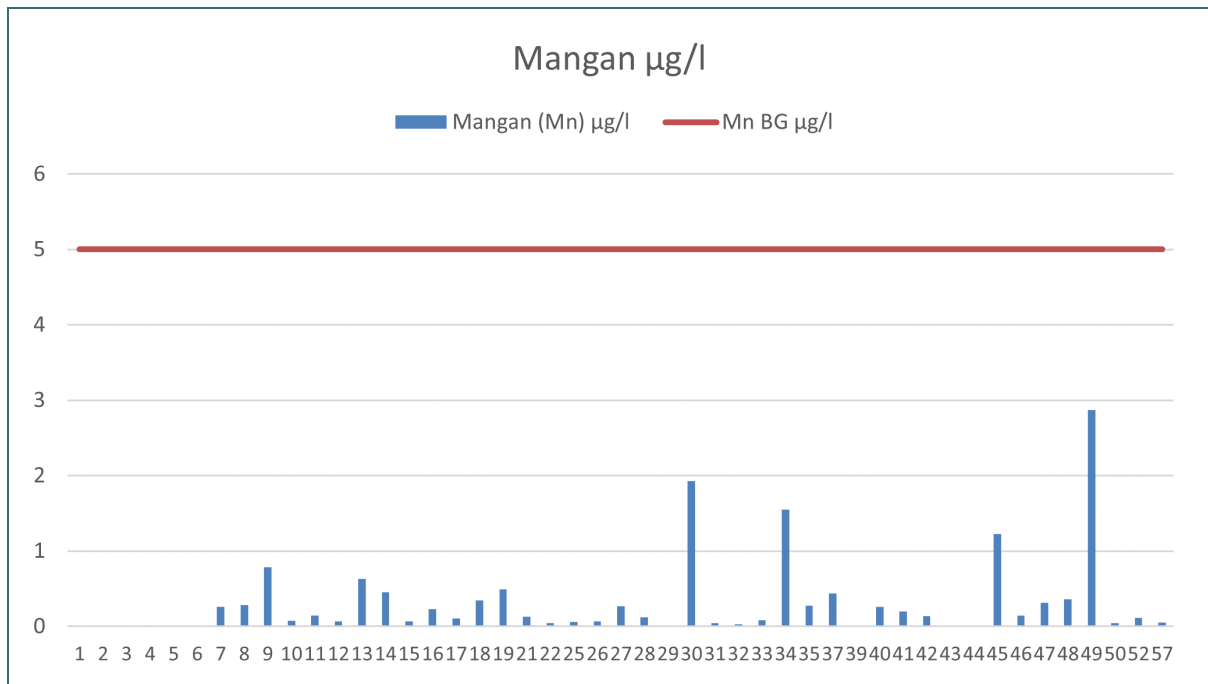


Abb. 80: Mangan in $\mu\text{g/l}$ – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze

Die Mangan-Konzentrationen in den Proben von insgesamt 12 Teilnehmerteams liegen oberhalb der oberen Toleranzgrenze.

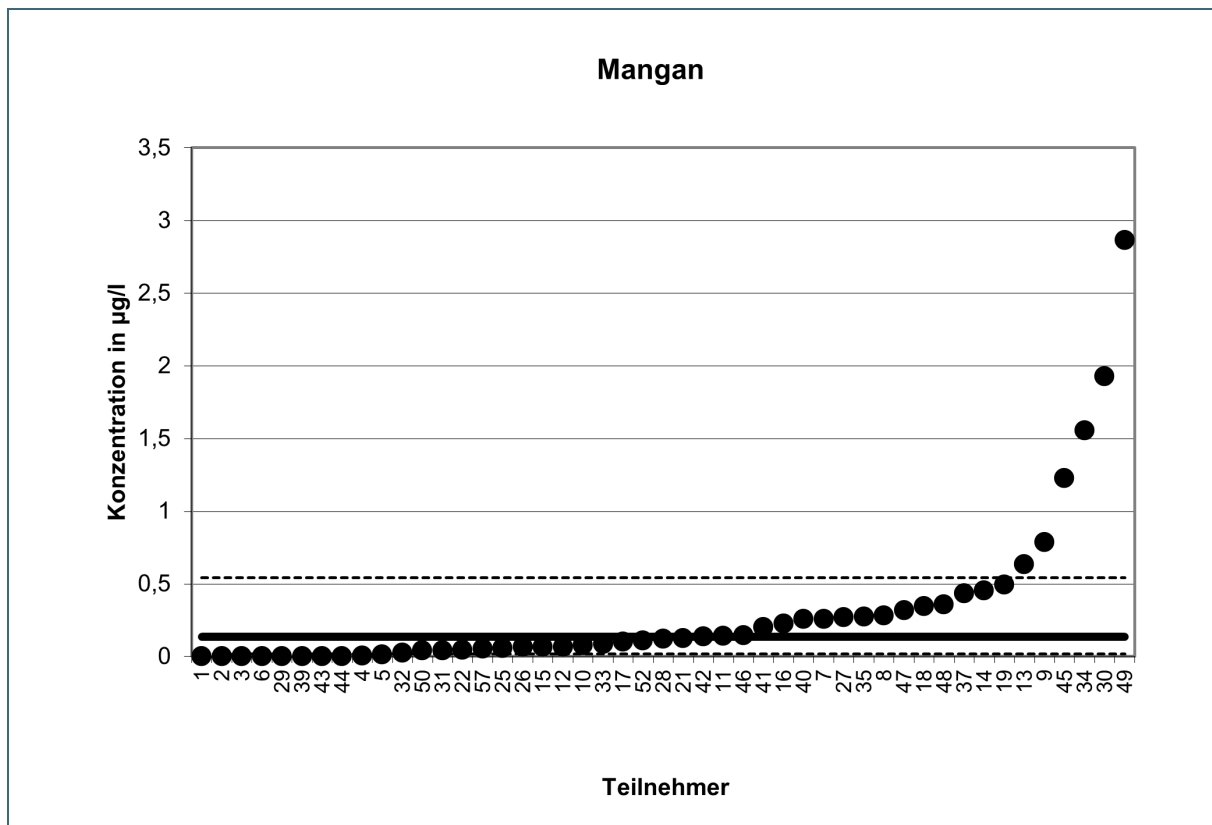


Abb. 81: Mangan in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

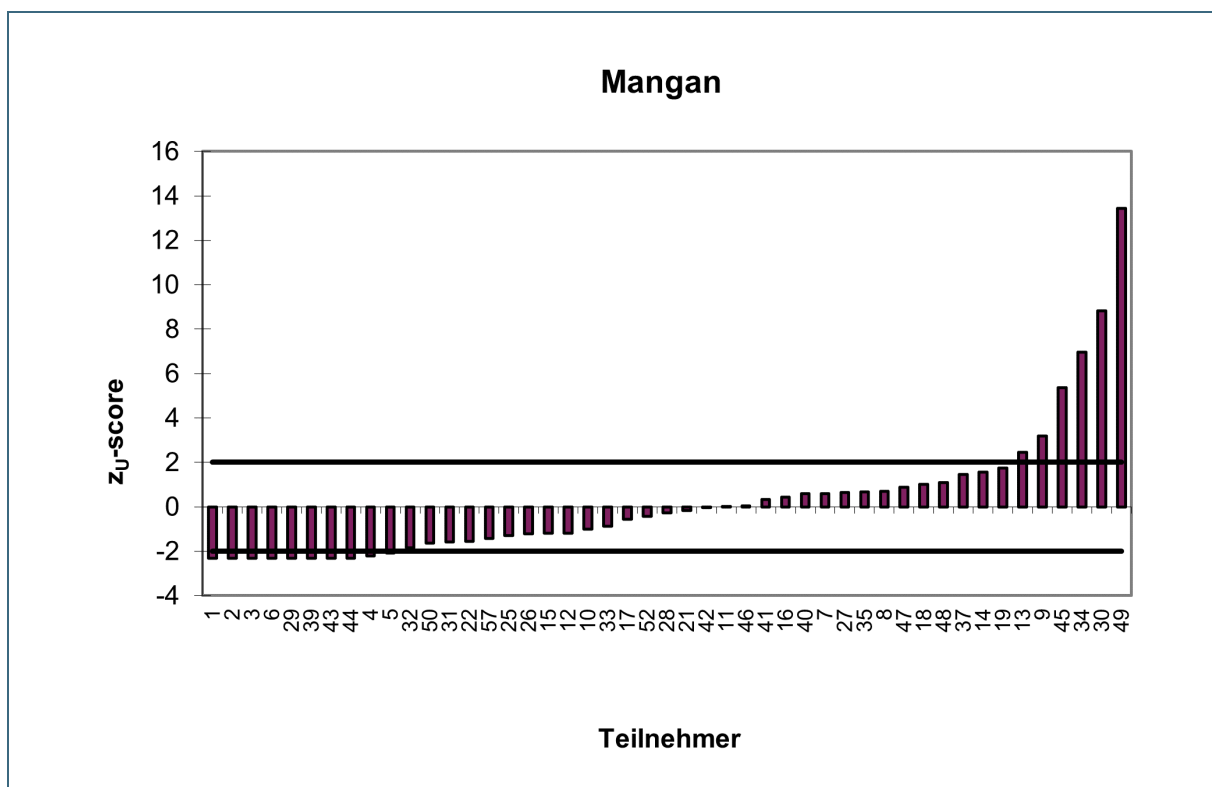


Abb. 82: Mangan – z_U-Scores der Konzentrationen der Teilnehmer

Die z_u-Scores der Teilnehmerteams Nr. 9, Nr. 13, Nr. 30, Nr. 34, Nr. 45 und Nr. 49 sind größer als 2,0.

Teilnehmer	z _u -Score > 2,0
	Mn
9	3,2
13	2,5
30	8,8
34	7,0
45	5,4
49	13,4

Abb. 83: Mangan – Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze

Die von den Teilnehmerteams mit Ergebnissen oberhalb der oberen Toleranzgrenze von Mangan genutzten Probenahmegeräte bzw. -einrichtungen, die in unmittelbaren Kontakt mit dem Probenmaterial kommen, sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst. Drei der sechs betroffenen Teilnehmer verwenden Stahl im Bereich des Probenahme-Abzweiges.

Tab. 22: Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Mangan > Toleranzgrenze

Teilnehmer Nummer	9	13	30	45	49
Pumpe Typ	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1
Steigleitung Typ	Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	Rohre	Rohre
Steigleitung Material	PVC	PVC	HDPE	HDPE	HDPE
Bypass Typ	Eigenbau und Gardena	Eigenbau, Gastechnik-Kupplungen	Gardena Y-Stück	Eigenbau mit Hanfabdichtungen der Gewinde	Eigenbau
Bypass Material	PVC, Silikon	Edelstahl	PVC	Edelstahl, Hanf	Edelstahl, Teflon
Abfülleinrichtung am Bypass Typ	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch
Abfülleinrichtung am Bypass Länge [mm]	180	380	200	170	100
Abfülleinrichtung am Bypass Material	Silikon	PVC, Teflon	Teflon	Teflon mit Weich-PVC Überwurf	Teflon

7.4.7 Analyseergebnisse Kupfer

Die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze von Kupfer wurde mit Ausnahme der Probe des Teilnehmerteams Nr. 37 durchweg unterschritten. Kupfer ist wie Zink ein Hauptbestandteil von Messing.

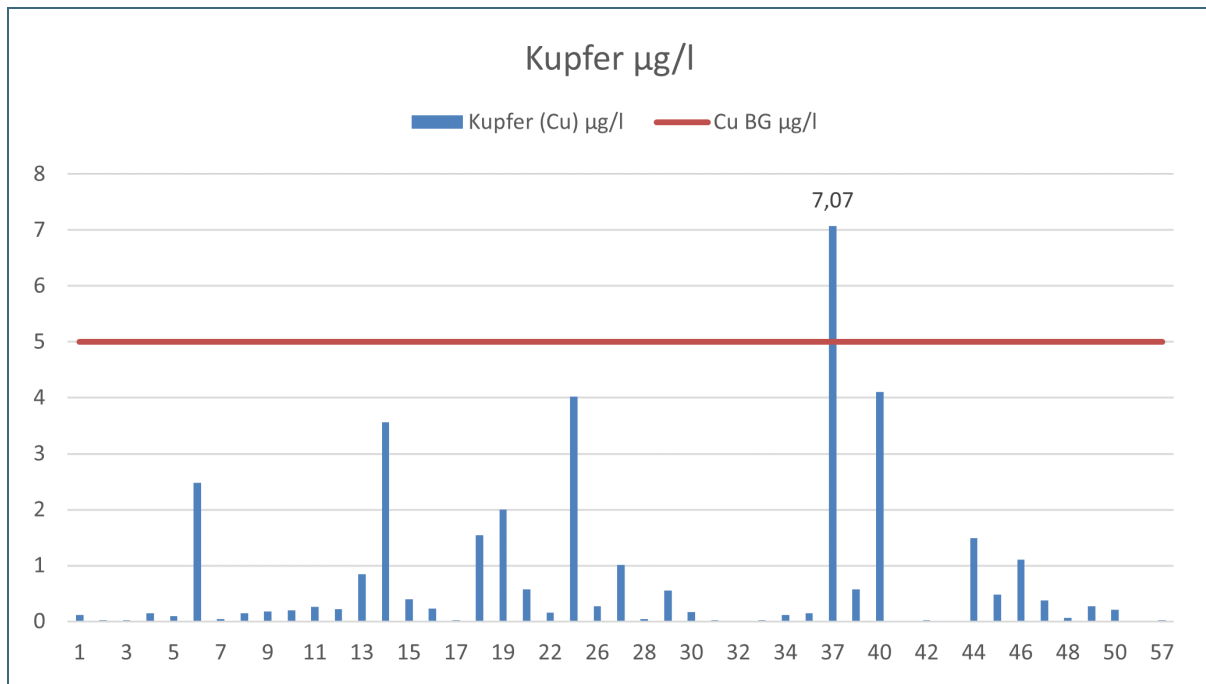


Abb. 84: Kupfer I in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze

In der Probe des Teilnehmerteams Nr. 37 wurden 7 µg/l Nickel analytisch bestimmt. Diese Konzentration liegt deutlich über dem Niveau der übrigen Teilnehmer. Diese Kupfer-Konzentration kann als Indikator für eine Kontamination der Probe gewertet werden.

Die z_U -Score-Auswertung zeigt, dass die Kupfer-Konzentrationen in den Proben weiterer Teilnehmerteams über der oberen Toleranzgrenze liegen. Deren Kupfer-Konzentrationen können als Indiz für Kontaminationen der Proben gewertet werden.

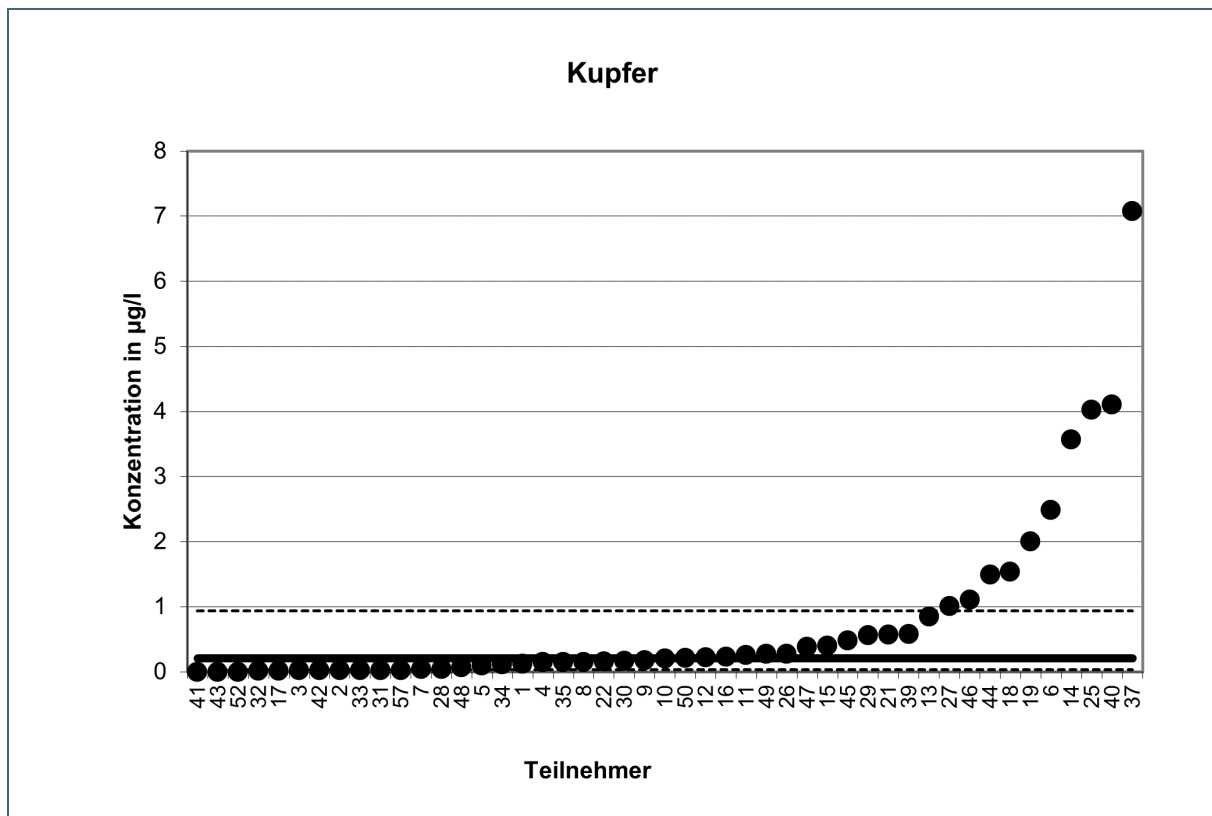


Abb. 85: Kupfer in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

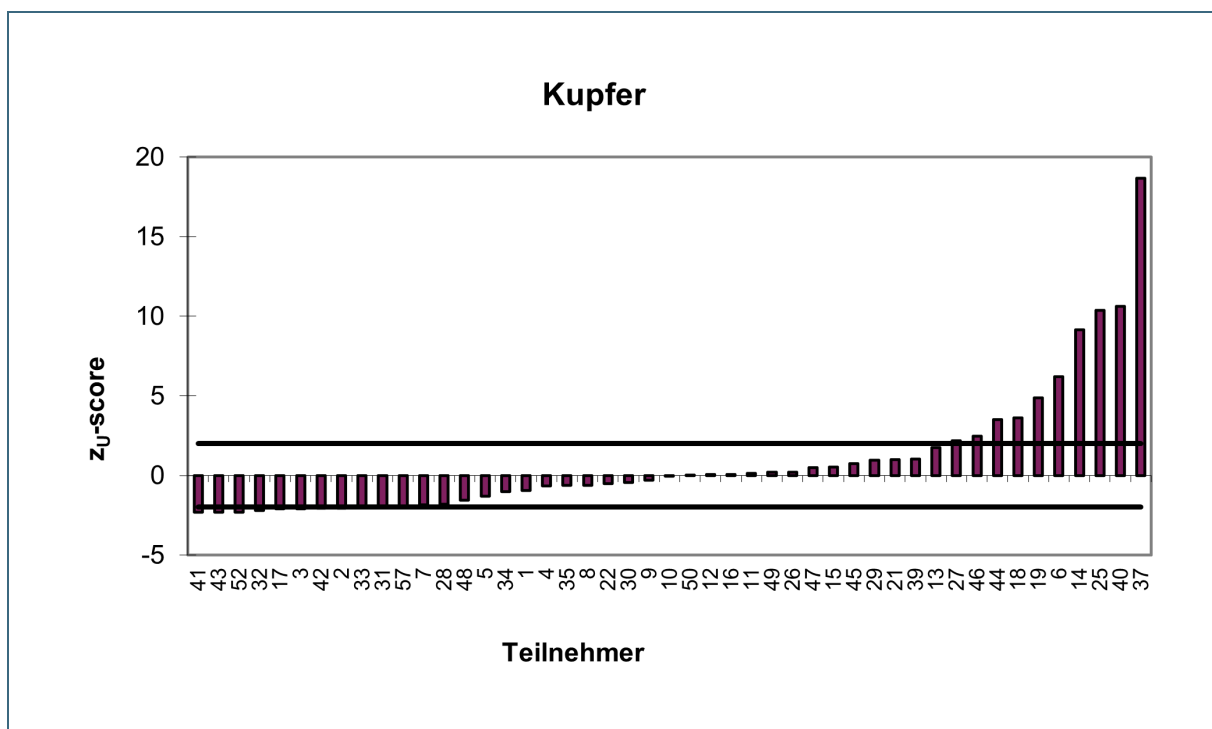


Abb. 86: Kupfer – z_U-Scores der Konzentrationen der Teilnehmer

Neben der Kupfer-Konzentration in der Probe des Teilnehmerteams Nr. 37 überschritten auch die Konzentrationen in den Proben der Teilnehmerteams Nr. 6, Nr. 14, Nr. 18, Nr. 19, Nr. 25, Nr. 27, 37, Nr. 40, Nr. 44 und Nr. 46 die obere Toleranzgrenze.

Teilnehmer	z _u -Score > 2,0
	Cu
6	6,2
14	9,1
18	3,6
19	4,9
25	10,4
27	2,2
37	18,7
40	10,6
44	3,5
46	2,5

Abb. 87: Kupfer - Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze

Der z_u-Score > 2,0 kann ein Indiz auf mögliche nachteilige Beeinflussungen des Probenmaterials durch Kupfer sein.

Die von den Teilnehmern mit Ergebnissen oberhalb der oberen Toleranzgrenze von Kupfer genutzten Probenahmegeräte bzw. -einrichtungen, die in unmittelbaren Kontakt mit dem Probenmaterial kommen, sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 23: Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Kupfer > Toleranzgrenze

Teilnehmer Nummer	6	14	18	19	25	27	37	40	44	46
Pumpe Typ	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	SQE 3-55	GRUNDFOS MP1	SQE 5-70	GRUNDFOS MP1
Steigleitung Typ	Rohre GRUNDFOS	GRUNDFOS Rohre	GRUNDFOS Rohre	Rohre	Rohre	Rohre	Rohre	Rohre	Rohre	Rohre
Steigleitung Material	PVC	PVC	PVC	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	Edelstahl	HDPE	HDPE
Bypass Typ	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau, Gardena	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau
Bypass Material	Messing, Edelstahl Teflon	Messing (Kupplungen) und Edelstahl (Rohre, Schieber)	Edelstahl, verchromtes Messing	PVC, PE	Edelstahl, Teflon, Glas	Edelstahl	Edelstahl, verchromtes Messing, Messing	Edelstahl, Messing, Teflon	Messing, Edelstahl, Silikon, Teflon	Edelstahl, Messing
Abfülleinrichtung am Bypass Typ	Schlauch	Schlauch	Rohr	Schlauch	Schlauch mit Glasrohr	fehlt	Rohr	Schlauch	Schlauch (sauber in Tüte mitgebracht)	Schlauch
Abfülleinrichtung am Bypass Länge [mm]	320	1000	90	450	380 Schlauch, 200 Glasrohr		100	180	320	340
Abfülleinrichtung am Bypass Material	Teflon	Teflon	korrodiertes verchromtes Messing	weich PE	Schlauch - Teflon, Glasrohr		verchromtes Messing	Teflon	Teflon, Silikonmuffe zum einstecken des Teflonschlauchs	Teflon

7 der 10 Teilnehmer mit z_u -Score > 2,0 verwendeten u.a. Messing im Bereich des Probenahme-Abzweiges, was zu entsprechenden Querkontaminationen führen kann.

7.4.8 Analyseergebnisse Zink

Die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze von Zink wurde in den Proben der Teilnehmerteams Nr. 19, Nr. 40, Nr. 49 und Nr. 57 überschritten. Zink ist wie Kupfer ein Hauptbestandteil von Messing.

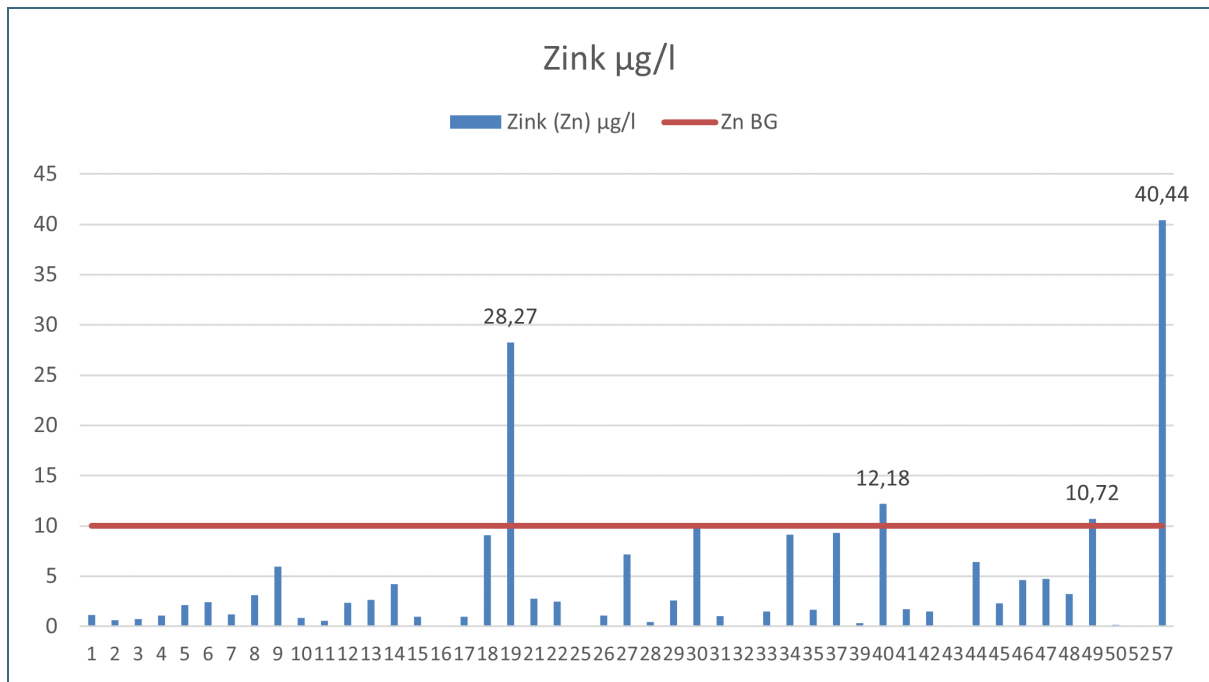


Abb. 88: Zink in µg/l – Analyseergebnisse und angegebene Bestimmungsgrenze

Bei diesen Teilnehmerteams kann die Überschreitung der oberen Toleranzgrenze von Zink als Indikator für Querkontaminationen gewertet werden.

Die z_U-Score-Auswertung zeigt, dass die Konzentrationen in den Proben weiterer Teilnehmerteams über der oberen Toleranzgrenze liegen.

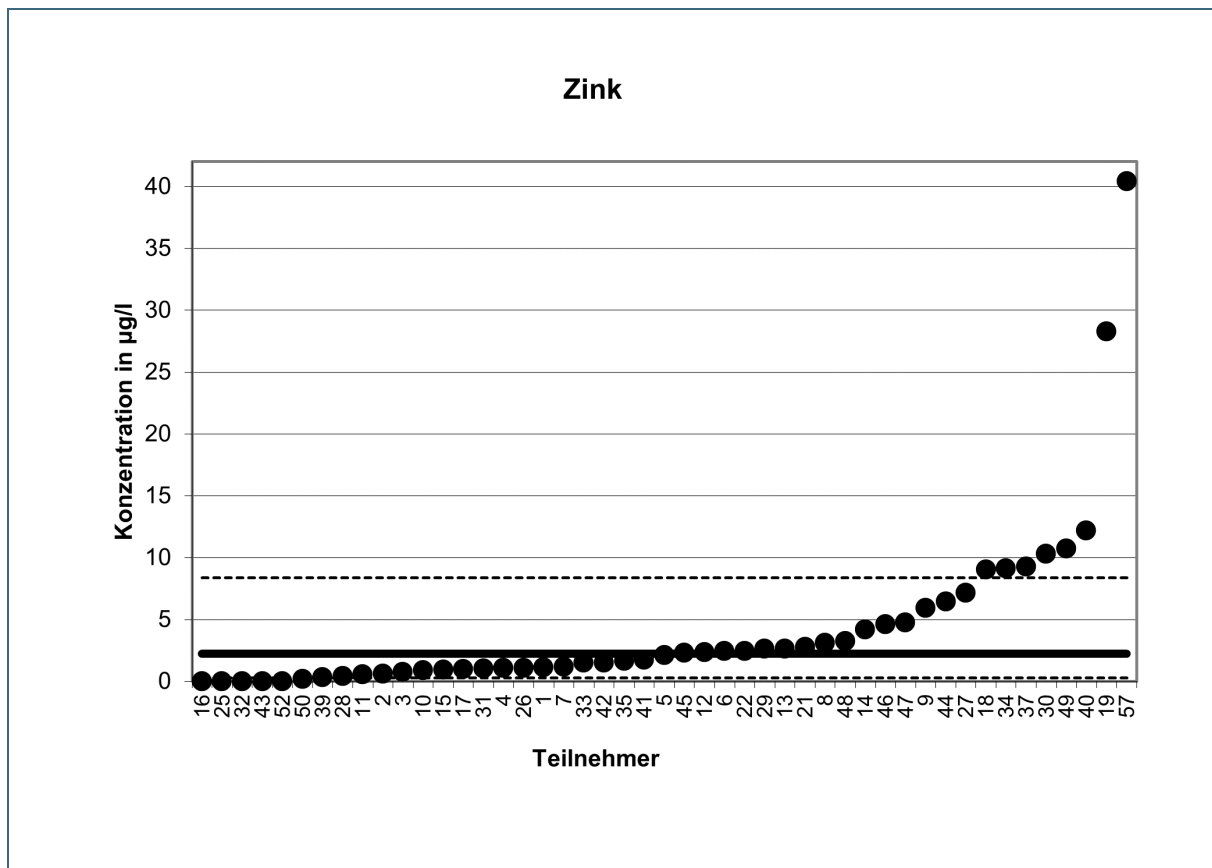


Abb. 89: Zink in µg/l – Konzentrationen aller Teilnehmer mit Toleranzgrenzen

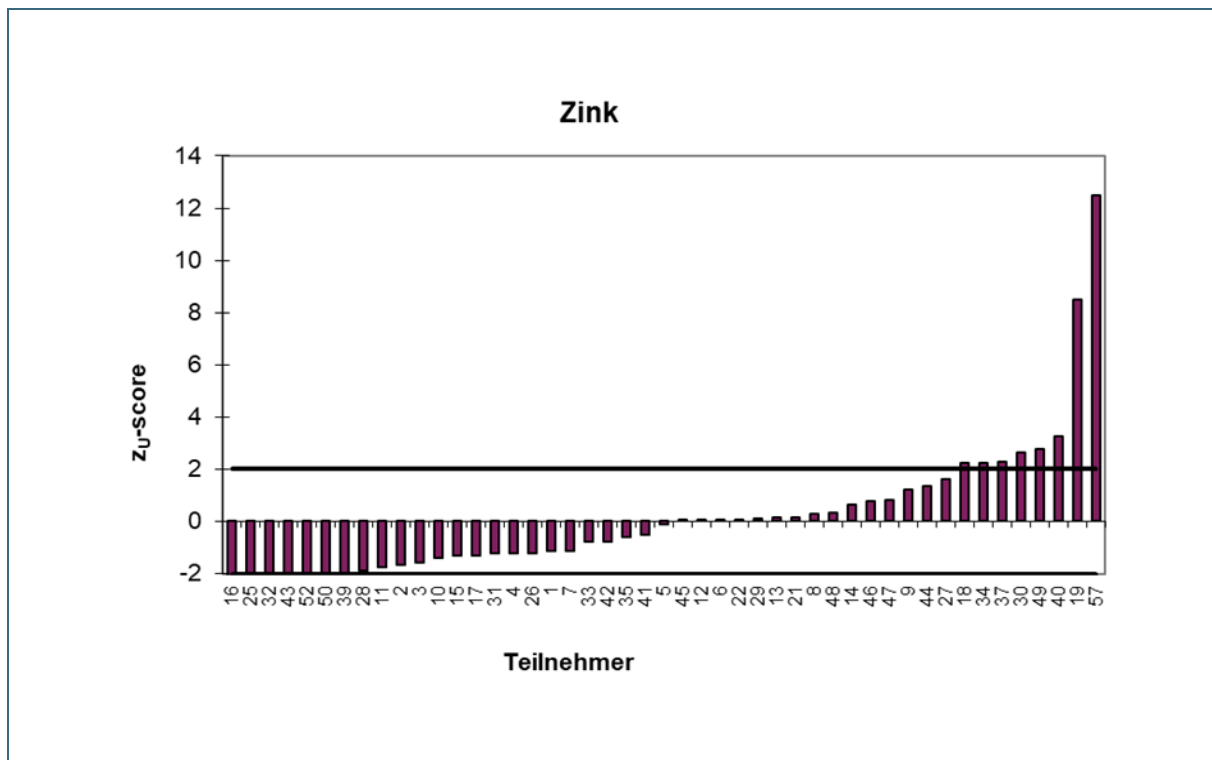


Abb. 90: Zink – z_U-Scores der Konzentrationen der Teilnehmer

Neben den Zink-Konzentrationen in den Proben der Teilnehmerteams Nr. 19, Nr. 40, Nr. 49 und Nr. 57 überschreiten die Konzentrationen in den Proben weiterer Teilnehmerteams die obere Toleranzgrenze.

Teilnehmer	z_u-Score > 2,0
	Zn
18	2,2
19	8,5
30	2,6
34	2,3
37	2,3
40	3,2
49	2,8
57	12,5

Abb. 91: Zink – Teilnehmer mit Konzentrationen oberhalb der Toleranzgrenze

Ein z_u-Score > 2,0 kann ein Indiz auf mögliche nachteilige Beeinflussungen des Probenmaterials durch Zink sein.

Die von den Teilnehmern mit Ergebnissen außerhalb der oberen Toleranzgrenze von Zink genutzten Probenahmegeräte bzw. -einrichtungen, die in unmittelbaren Kontakt mit dem Probenmaterial kommen, sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 24: Probenahmegeräte von Teilnehmern mit Zink > Toleranzgrenze

Teilnehmer Nummer	19	30	40	49	57
Pumpe Typ	GRUNDFOS MP1	MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1	GRUNDFOS MP1
Steigleitung Typ	Rohre	Rohre	Rohre	Rohre	GRUNDFOS Rohre
Steigleitung Material	HDPE	HDPE	Edelstahl	HDPE	PVC
Bypass Typ	Eigenbau, Gardena	Gardena Y-Stück	Eigenbau	Eigenbau	Eigenbau
Bypass Material	PVC, PE	PVC	Edelstahl, Messing, Teflon	Edelstahl, Teflon	PVC
Abfülleinrichtung am Bypass Typ	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch	Schlauch
Abfülleinrichtung am Bypass Länge [mm]	450	200	180	100	120
Abfülleinrichtung am Bypass Material	weich PE	Teflon	Teflon	Teflon	Teflon

7.4.9 Zusammenfassung der Analyseergebnisse bei Schwermetallen

Weit überwiegend unterschreiten die bestimmten Schwermetall-Konzentrationen die jeweils vom Labor angegebene analytische Bestimmungsgrenze. Konzentrationen oberhalb dieser Bestimmungsgrenzen wurden bei Blei, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink wie folgt festgestellt:

Tab. 25: Schwermetallkonzentrationen über der jeweiligen Bestimmungsgrenze

Schwermetall	Anzahl Konzentrationen oberhalb der angegebenen Bestimmungsgrenze	Teilnehmerteam Nr.
Blei (Pb)	1	39
Chrom (Cr)	4	13, 14, 16, 45
Kupfer (Cu)	1	37
Nickel (Ni)	1	13
Zink (Zn)	4	19, 40, 49, 57

Allerdings zeigen die Konzentrationsdiagramme für die einzelnen Schwermetalle auch Konzentrationen, die zwar unter diesen Bestimmungsgrenzen liegen, jedoch signifikant gegenüber den Konzentrationen in den Proben des übrigen Teilnehmerfeldes erhöht sind.

8 Diskussion der Ergebnisse und Feststellungen

Insgesamt wurden 770 Feststellungen über alle Teilnehmerteams dokumentiert (vgl. Abschnitt 6.1). Die kritischen Feststellungen überwogen mit einer Summe von 589 gegenüber den nicht kritischen Feststellungen (103) und den Anmerkungen (78).

Die acht Kategorien der kritischen und nicht kritischen Feststellungen und ihre prozentualen Auftrittshäufigkeiten bei den Teilnehmern sind aus Abb. 7 ersichtlich. Diese Einstufung in Kategorien legt nahe, dass Probleme bei der Grundwasserprobenahme in fast in allen Fällen vermeidbar sind. Allerdings hat der Ringversuch auch gezeigt, dass Grundwasserprobenahmen Untersuchungsstellen vor vielfältige Herausforderungen stellen.

Die Ergebnisse dieses Ringversuches legen einen Zusammenhang zwischen kritischen Feststellungen und Messwerten außerhalb der Toleranzgrenzen nahe.

8.1 Physikalisch-chemische Vor-Ort-Parameter

Die Vor-Ort-Messergebnisse einzelner Teilnehmerteams wichen teilweise erheblich vom jeweiligen robusten Gesamtmittelwert des Teilnehmerfeldes wie auch vom Mittelwert der Ergebnisse des vergleichsmessenden Auditors ab. Ursachen fehlerhafter Messerergebnisse können technische Unzulänglichkeiten, Kalibrier- und Rückführfehler sowie Fehlbedienungen der Geräte sein.

Um die von den Teilnehmern erreichte Präzision bei den verschiedenen Vor-Ort-Messverfahren zu vergleichen, kann die relative Vergleichsstandardabweichung herangezogen werden (vgl. Tab. 10). Die relativen Vergleichsstandardabweichungen der Messergebnisse der Sauerstoffkonzentration wie auch des Redoxpotentials liegen um eine Größenordnung über denen für die Temperatur, den pH-

Wert und die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Diese großen Unterschiede sind nicht alleine durch die verschiedenen Messprinzipien erklärbar. Offenbar wird die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes und die Bestimmung des Redoxpotentials von der Mehrzahl der teilnehmenden Untersuchungsstellen deutlich weniger beherrscht als die Temperaturmessung, die Bestimmung des pH-Wertes und die der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit.

8.1.1 Diskussion der Temperatur-Messergebnisse

Die von den drei Teilnehmern Nr. 14, Nr. 21, Nr. 39 gemessenen Temperaturen wichen deutlich vom robusten Gesamtmittelwert des Teilnehmerfeldes (12,5 °C) wie auch von der jeweiligen Vergleichsmessung des Auditors ab. Die vom Teilnehmerteam Nr. 21 gemessene Temperatur überstieg diesen Gesamtmittelwert um rund 4 °C (!) und die obere Toleranzgrenze um etwa 3 °C. Da Temperatur-Messgeräte nicht von den Untersuchungsstellen selbst kalibriert werden, ist von einer bleibenden, systematischen Falschmessung mit dem vom Teilnehmer Nr. 21 verwendeten Messgerät zu rechnen, solange keine Korrekturmaßnahmen ergriffen werden. Hier besteht dringender Handlungsbedarf. Das den Sollwert um 3 °C übersteigende Ergebnis des Teilnehmers Nr. 39 kann auch dadurch verursacht worden sein, dass seine Durchlaufmesszelle ausgelaufen war. Allerdings war seine Temperaturmessung nicht rückführbar. Die betreffende Untersuchungsstelle sollte die Ursache für den zu hohen Messwert klären.

8.1.2 Diskussion der Messergebnisse des Sauerstoffgehaltes

Überraschenderweise war die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes das von den Teilnehmern mit Abstand am schlechtesten beherrschte Vor-Ort-Messverfahren. Das ist an der relativen Vergleichsstandardabweichung von etwa 30 % (!) erkennbar. Die Ursachen hierfür sind nicht allein durch möglicherweise schlecht gewartete elektrochemische Sonden, Kalibrier- oder Rückführfehler sowie Fehlbedienungen der Geräte erklärbar.

Auffällig ist, dass ausschließlich Überschreitungen der oberen Toleranzgrenze auftraten – also nur zu hohe (keine zu niedrigen) Sauerstoffkonzentrationen bestimmt wurden. Eine wesentliche Ursache für diese Überbefunde sind vermutlich Lufteinträge in das jeweilige Probenahmesystem. Technische Unzulänglichkeiten wie Undichtigkeiten im Probenahmesystem stromauf von oder in der Durchlaufmesszelle haben sicher zu den erheblichen Sollwert-Abweichungen beigetragen. Durch Undichtigkeiten kann Luft in Kontakt mit dem geförderten Grundwasser kommen. Dies ist an Blasen in Schläuchen und Durchlaufzellen erkennbar, wie sie einige Male von den Auditoren dokumentiert wurden (vgl. z. B. Abb. 13).

Andererseits zeigt die Abb. 25 ein gut ausgebildetes Plateau im Bereich des Sollwertes, in dessen Nähe etwa die Hälfte der Messergebnisse der Teilnehmer liegen. Der robuste Gesamtmittelwert der Teilnehmer kann also als ein guter Schätzwert des tatsächlichen Sauerstoffgehaltes interpretiert werden.

Etwa ein Drittel der Messergebnisse der Teilnehmer lag oberhalb der oberen Toleranzgrenze. Bei Altlastenuntersuchungen können die in einzelnen Fällen erheblichen Überschreitungen des Sollwertes zu falschen Schlussfolgerungen hinsichtlich der Herkunft eines Grundwassers führen.

Neben den kritischen Feststellungen vor Ort wie z. B. Blasen in Schläuchen oder Durchlaufzellen ist gutachterlich einzuschätzen, dass die Sauerstoffkonzentrations-Messwerte über 2 mg/l auch auf fehlerhaft arbeitende Geräte zurückzuführen sein können. Für die betroffenen Teilnehmer besteht ein dringender Handlungsbedarf zur Ursachenanalyse und zur Einleitung von Korrekturmaßnahmen.

8.1.3 Diskussion der Messergebnisse des pH-Wertes

Etwa ein knappes Sechstel der Teilnehmer bestimmte pH-Werte außerhalb des Toleranzbereiches. Die Ursachen dieser Abweichungen vom Sollwert liegen vermutlich bei der Kalibrierung. Möglicherweise werden überlagerte oder anderweitig verfälschte Standards eingesetzt. Wenn in solchen Fällen bei der meist durchgeführten Zweipunkt-Kalibrierung die Richtigkeit der Messwerte mittels eines Standards überprüft wird, der auch zur Kalibrierung eingesetzt wurde, ist dieses Problem für die betreffende Untersuchungsstelle nicht erkennbar.

Die größte festgestellte Abweichung vom Sollwert betrug etwa 1,5 pH-Einheiten. Fehlmessungen in diesem Ausmaß können bei der Bewertung der Ergebnisse von Altlastenuntersuchungen beispielsweise zu falschen Einschätzungen des Löslichkeitsverhaltens von Schwermetallen führen.

8.1.4 Diskussion der Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist ein sehr robustes Verfahren, das i. d. R. von den Untersuchungsstellen selbst nicht kalibriert werden soll. Die Sonde soll sauber gehalten und die Zellkonstante auf Werkseinstellungen belassen werden. Wurde die Zellkonstante verstellt, dann kann sie bei manchen Geräten wieder auf Werkseinstellungen zurückgesetzt werden.

Dennoch zeigen die Ergebnisse der zu-Score-Auswertung, dass etwa ein Sechstel der Teilnehmer die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Gelände nicht ausreichend beherrscht.

Häufig wurde bei den Auditierungen festgestellt, dass Untersuchungsstellen Leitfähigkeitssonden routinemäßig nachkalibrierten. Werden bei der Prüfmittelüberwachung Differenzen zwischen dem Sollwert des Standards und dem angezeigten Messwert festgestellt, dann ist eine Kalibrierung der Sonde meist eine Scheinlösung dieses Problems, sofern diese Differenz durch eine verfälschte, als Standard verwendete verdünnte Kaliumchloridlösung oder eine möglicherweise veränderliche Verschmutzung verursacht ist. Falsche Messergebnisse sind dann die erwartbare Folge.

Dem Teilnehmer (Nr. 39) hätte auffallen müssen, dass die von ihm bestimmte, extrem niedrige spezifische elektrische Leitfähigkeit von 0,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Grundwasser unplausibel ist und seine Durchlaufzelle leergelaufen war.

Der extreme Ausreißer des Teilnehmers Nr. 34 mit einem Messwert von 4160 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Sollwert: 1003 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ist vermutlich durch eine Dejustierung der Zellkonstante der Sonde verursacht. Dies hätte bei einer fachgerechten Prüfmittelüberwachung auffallen und zu einer Korrekturmaßnahme führen müssen. Um weitere fehlerhafte Messungen zu verhindern, muss die betreffende Untersuchungsstelle die Ursache klären und Korrekturmaßnahmen durchführen.

Zwar dürften falsche Leitfähigkeitsmessergebnisse i. d. R. keine Auswirkungen auf Bewertungen in Sachverständigen-Gutachten haben. Dennoch weisen die Ergebnisse bei zahlreichen Untersuchungsstellen auf Verbesserungsbedarf im Hinblick auf den richtigen Umgang mit Geräten zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit hin.

8.1.5 Diskussion der Messergebnisse des Redoxpotentials

Laut den Aussagen mehrerer Teilnehmer scheint das Redoxpotential keine regelmäßig genutzte Beurteilungsgröße zu sein. Zahlreiche Untersuchungsstellen nahmen irrtümlich an, die Bestimmung des Redoxpotentials sei optional.

Die Abb. 38 zeigt die von den Teilnehmerteams bestimmten Redoxpotentiale unter der Annahme, dass die von den Messgeräten der Teilnehmer angezeigten Potentialdifferenzen gegenüber den dort

verbauten Silber/Silberchlorid-Bezugselektroden richtig umgerechnet wurden, wie im Ergebnisteil erläutert. Die Messwerte steigen im Wesentlichen kontinuierlich an. Es ist also kein Plateau erkennbar, das einen Schätzwert für das tatsächliche Redoxpotential anzeigen würde. Da bei den Audits keine wesentlichen Unterschiede zwischen den von den Teilnehmern verwendeten Messgeräten erkennbar waren, deutet dies auf einen verbreiteten Mangel an effektiver Prüfmittelüberwachung bei diesem Verfahren hin.

Die Messergebnisse zweier Teilnehmer (Nr. 7 und Nr. 9) liegen unterhalb dieses Toleranzbereiches (vergleiche Abb. 39). Der Teilnehmer Nr. 7 war einer der beiden, die das Ausgangssignal in mV ihrer nicht für die Redoxpotential-Bestimmung geeigneten pH-Sonde irrtümlich für das Redoxpotential des Grundwassers hielten. Der andere war der mit der Nr. 49. Den Teilnehmern Nr. 7 und Nr. 49 wird empfohlen, sich gründlich über das Verfahren zur Bestimmung des Redoxpotentials zu informieren.

Der Teilnehmer Nr. 9 hatte entweder dasselbe Problem oder seine Redoxpotential-Sonde ist defekt und muss ausgetauscht werden.

Fast ausnahmslos war den Protokollen der Teilnehmer nicht zu entnehmen, ob die protokollierten Potentialdifferenzen sich auf eine Silber/Silberchlorid- oder eine Standard-Wasserstoff-Bezugselektrode bezogen. Das kann zu Unsicherheiten bei der Interpretation von Messergebnissen in Gutachten in der Größenordnung von ± 200 mV (entsprechend dem ungefähren Potential einer Silber-/Silber-chlorid-Bezugselektrode) führen.

Die sehr geringe Streuung der Messwerte des vergleichsmessenden Auditors beweist, dass mit diesem Verfahren eine gute Präzision erreichbar ist.

Die Messergebnisse legen nahe, dass der Nutzen der Redoxpotential-Bestimmung bei der Altlastenbearbeitung weniger in einzelnen Absolutmessungen als vielmehr in vergleichenden Messungen beispielsweise nach Einbringen von Reagenzien im Rahmen von Sanierungen liegt.

8.2 Diskussion der Analyseergebnisse der Erdalkali- und Alkalimetalle

Erdalkali- bzw. Alkalimetalle spielen bei Altlastenuntersuchungen i.d.R. keine Rolle. Sie wurden nur in den Ringversuch einbezogen, um das Bild abzurunden.

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen der Konzentrationen von Calcium, Kalium und Natrium waren erfreulich gering, was auf eine gute Präzision des Untersuchungsverfahrens hindeutet. Wie zu erwarten war, sind die Spannweiten der Ergebnisse des Vergleichsprobennehmerteams deutlich geringer als die des Teilnehmerfeldes. Sämtliche Mittelwerte des Vergleichsprobennehmerteams einerseits und des Teilnehmerfeldes andererseits stimmen sehr gut überein.

Bei Natrium gab es eine geringfügige Überschreitung des Toleranzbereiches (z_u -Score = 2,2), die nicht überbewertet werden sollte, weil dieses Ergebnis nicht signifikant aus den Ergebnissen des übrigen Teilnehmerfeldes herausragt. Alle anderen Ergebnisse außerhalb des Toleranzbereiches wichen nach unten vom robusten Gesamtmittelwert des Teilnehmerfeldes ab. Minderbefunde wie hier sind sehr wahrscheinlich nicht durch die Probenahme verursacht.

8.3 Diskussion der Analyseergebnisse der Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat)

Nitrat spielt im Rahmen von Altlastenuntersuchungen i. d. R. keine Rolle. Es wurde nur in den Ringversuch einbezogen, um das Bild abzurunden.

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen der Konzentrationen von Chlorid, Nitrat und Sulfat waren erfreulich gering, was auf eine gute Präzision des Untersuchungsverfahrens hindeutet.

Sämtliche Mittelwerte des Teilnehmerfeldes und des Vergleichsprobennehmerteams stimmen sehr gut überein. Wie zu erwarten war, sind die Spannweiten der Ergebnisse des Vergleichsprobennehmerteams deutlich geringer als die des Teilnehmerfeldes.

Bei Chlorid, Nitrat und Sulfat gab es geringfügige Überschreitung des Toleranzbereiches bis zu 2,3 z_U -Score-Einheiten, was für die Praxis der Altlastenuntersuchung unproblematisch sein dürfte. Alle anderen Ergebnisse außerhalb des Toleranzbereiches wichen nach unten vom robusten Gesamtmittelwert des Teilnehmerfeldes ab. Minderbefunde wie hier sind sehr wahrscheinlich nicht durch die Probenahme verursacht.

8.4 Diskussion der Analyseergebnisse der Schwermetalle

Die Cobalt- und Mangan-Konzentrationen in den Proben der Teilnehmerteams unterschreiten alle die jeweilige vom Labor angegebene analytische Bestimmungsgrenze. Entsprechendes gilt zu 98 % für Blei, Kupfer und Nickel. Die Zink-Konzentrationen unterschreiten bei 92 % der Teilnehmerteams die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze.

Die z_U -Score-Auswertungen sind aufgrund der sehr geringen Schwermetall-Konzentrationen nur bedingt aussagekräftig. Einzelne, vermutlich durch Querkontaminationen der Proben mit Schwermetallen verursachte, erhebliche Mehrbefunde führten zu sehr großen Streuungen der Ergebnisse des Teilnehmerfeldes.

Aus folgenden Gründen sind auch die berichteten Konzentrationen unterhalb der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenzen auswertbar:

1. Liefert der vorliegende Datensatz aus über 50 Bestimmungen des betreffenden Untersuchungsparameters (Teilnehmerergebnisse + 5 Ergebnisse des Vergleichsprobennehmerteams) zusätzliche statistische Informationen, die einen aussagekräftigen Vergleich der Ergebnisse untereinander ermöglichen.
2. Ist zu unterscheiden zwischen:
 - a) der Bestimmungsgrenze, die ein Labor standardmäßig in Berichten angibt, und
 - b) der i. d. R. niedrigeren tatsächlichen Bestimmungsgrenze laut Norm, die sich aus der aktuellen Kalibrierung für die jeweilige Bestimmung ergibt.

Deshalb sollte eine gegenüber dem übrigen Teilnehmerfeld signifikant erhöhte Schwermetall-Konzentration nicht als "Untergrundrauschen" abgetan werden, selbst wenn diese Konzentration unterhalb der jeweils vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze liegt.

Im Gesamtbild der vorliegenden, umfangreichen Ergebnisse und in Verbindung mit den dokumentierten, ergebnisrelevanten Feststellungen vor Ort, können Abweichungen vom robusten Mittelwert nach oben, die signifikant den jeweiligen Toleranzbereich überschreiten, als Indizien für Querkontaminationen angesehen werden.

Die laboranalytisch bestimmten Schwermetall-Konzentrationen deuten bei 10 Teilnehmern auf nachteilige Beeinflussungen der Proben durch Blei (einmal), Kupfer (einmal), Zink (viermal), Nickel (einmal) oder Chrom (viermal) hin. Die zugehörigen z_U -Scores liegen zwischen +12 und +47, wobei die Konzentrationen jeweils über der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze liegen. Ursachen können Querkontaminationen, Verschmutzungen oder ungeeignete Werkstoffe am Probenahmesystem sein.

Bei den übrigen Teilnehmern mit z_u -Scores $> 2,0$ und Konzentrationen unterhalb der vom Labor angegebenen Nachweisgrenze liegen Indizien für nachteilige Ergebnisbeeinflussungen vor. Auffällig bei Teilnehmerteams mit signifikant erhöhten Chrom-, Cobalt-, Nickel-, Mangan-, Kupfer- oder Zink-Konzentrationen war, dass häufiger Stahl und/oder Messing am Probenahme-Abzweig des jeweils verwendeten Probenahmesystems verbaut war, der Probenahme-Abzweig nicht mehrminütig gespült, der Filter nicht gespült oder fehlerhaft gehandhabt wurde.

Bei Altlastenuntersuchungen unter den Bedingungen dieses Ringversuches wären keine negativen Auswirkungen auf Gutachten durch Kontaminationen von Proben zu befürchten gewesen, da die bestimmten Schwermetall-Konzentrationen sehr gering sind. Dennoch sind Indizien auf Querkontaminationen ernst zu nehmen, da sie Hinweise auf mögliche Querkontaminations-Quellen geben.

Bei der Untersuchung von sauren Grundwässern können sich ungeeignete Werkstoffe im Probenahmesystem stärker auswirken als bei diesem Ringversuch.

8.5 Zusammenfassende Diskussion der z_u -Scores

Nachfolgende Abb. 92 zeigt die Übersicht der z_u -Scores der Teilnehmer für sämtliche Untersuchungsparameter. Grün hinterlegte Felder bedeuten Ergebnisse innerhalb des Toleranzbereiches. Absolute z_u -Scores $> 2,0$ sind gelb hinterlegt; absolute z_u -Scores $> 2,9$ rot.

Die Abb. 93 und Abb. 94 ergänzen die Informationen durch die Boxplots der z_u -Scores für alle laboranalytischen und Vor-Ort-Parameter.

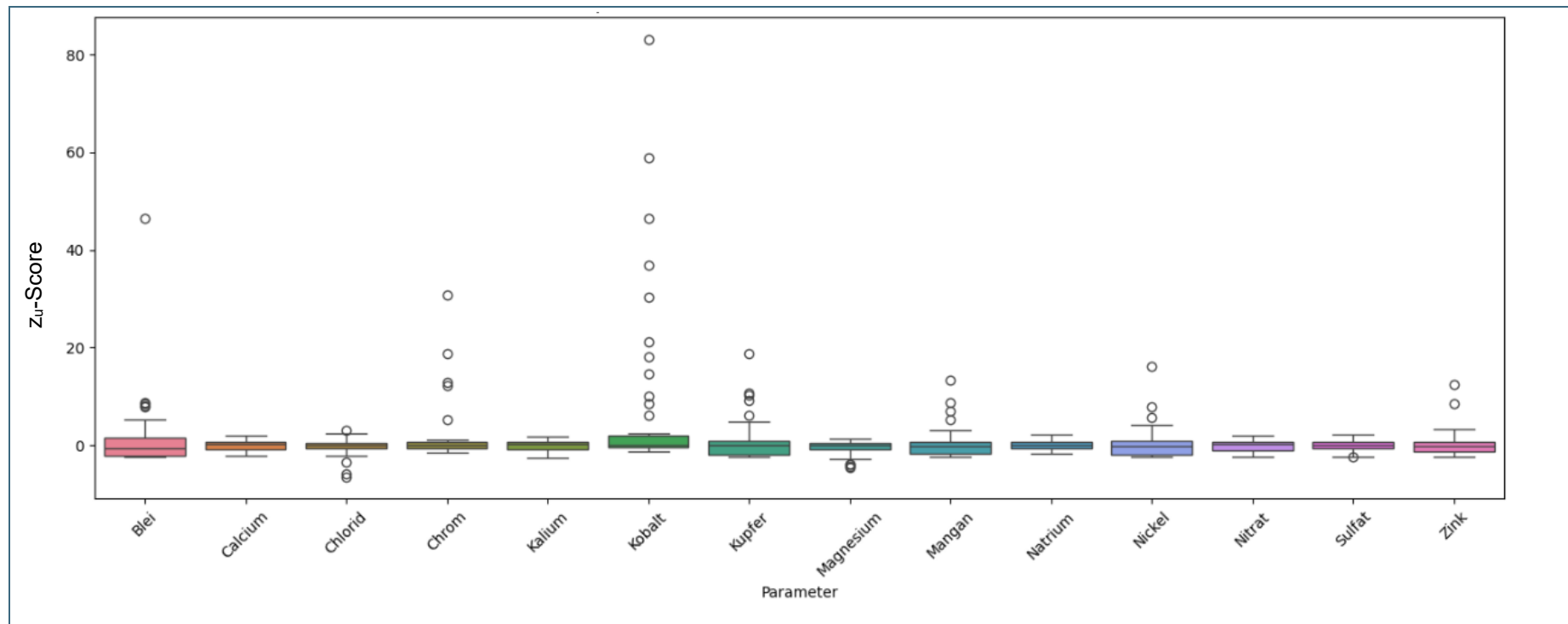
Insgesamt wichen in 132 Fällen die Ergebnisse mehr als 2,0 z_u -Score-Einheiten absolut vom jeweiligen robusten Gesamtmittelwert des Teilnehmerfeldes ab. Um eine umfassende Übersicht zu geben, wurden auch die für die praktische Altlastenuntersuchung nicht relevanten Ergebnisse aufgeführt. Es bleibt festzuhalten, dass Minderbefunde (erkennbar an einem negativen z_u -Score) als unproblematisch anzusehen sind, da probenahmebedingte Abweichungen vom robusten Mittelwert sich i. d. R. in Richtung erhöhter Konzentrationen in den Proben auswirken dürften.

67 Überschreitungen des jeweiligen Toleranzbereiches betrafen Schwermetall-Konzentrationen. Diese Auswertung darf jedoch nicht überbewertet werden, da nur 11 Schwermetall-Konzentrationen oberhalb der jeweils vom Labor angegebenen analytischen Bestimmungsgrenze liegen und somit auch formal quantitativ hinreichend aussagefähig sind.

Von deutlich höherer Relevanz sind die 39 Überschreitungen der Toleranzbereiche bei Vor-Ort-Parametern. Hier weisen die Ergebnisse des Ringversuches auf Verbesserungspotential hin.

Parametergruppe	1			2			3										4					Anzahl >12,01 z _u -Scores	Anzahl > 12,01 z _u -Scores Parametergruppe			
Teilnehmer	>12,01 z _u -Score			>12,01 z _u -Score			>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>2,0 z _u -Score	>12,01 z _u -Score	>12,01 z _u -Score	>12,01 z _u -Score	>12,01 z _u -Score	>12,01 z _u -Score		1	2	3	4
	Ca	Mg	K	Na	Cl	NO ₃	SO ₄	Pb	Cr	Co	Cu	Ni	Mn	Zn	Mn	Zn	Temperatur	Redox	pH-Wert	elektr. Leitfähigkeit	O ₂					
1																	3,7					1				1
2																	2,7				19,6	2				2
3										15,1												1			1	
4						-2,3				21,3												2				
5										6,5												3			1	2
6						-2,1		7,9			6,2								3,1		-4	4		1	2	1
7						-2,2		2,7		63,1								-2,7		2,1		6		1	2	3
8																					4,6	1				1
9													3,7		3,2		2,7	-2,5			8,6	5			2	3
10																						0				
11										14,7												1			1	
12												5,7										1			1	
13								5,1	39,8	35,3		16,1	2,5			2,5	2,7				39,2	8			6	2
14						-2,3			16,7		9,1	4,3					7					6	1	1	3	1
15		-2,9						2,3														1			1	
16													2,5									3			1	
17						-2,2		12,8														2			2	
18										6,1	3,6	7,9				2,2			-6,1		2,6	4			4	2
19				2,2						4,9				5,5		6,5						4	1		3	
21																	23,1				2,6	2				2
22																						0				
25		-4,3						5,1		55,9	18,4										4,7	5	1		3	1
26								6,5														1				
27	-2,2	-4,8	-2,3								2,2	2,3										5	3		2	
28		-5,8																				1	1			
29																						0				
30				-2,5	15,8	2,3							6,6	2,6	5,8	2,6						7	1	2	4	
31		-4,9																				1	1			
32					13,4	2,1					2,4									3,2		3		2		1
33																						1			1	
34													7,9		7,9	2,3			-6,3	59,4		5			3	2
35					19,4																	1	1			
37								5,1			16,7					2,3						3			3	
39								46,6									17,2		4,6	-27,1	18,4	5			1	4
40										10,8				3,2		3,2			-10,9			4			3	1
41																				-3,4		1				1
42																						0				
43																-2,3	2,1		-2,6			3			1	2
44					13,1					3,5							-2,2			5,8		4		1	1	2
45					2,3			12,2				2,6	5,4		5,4							5		1	4	
46					-2,2	-2,4					2,5											3		2	1	
47																						0				
48										15,1									-2,9	-3,4		3			1	2
49										45,4			13,4	2,8	13,4	2,8						5			5	
50									5,2												19,3	2			1	1
52								8,6		36,9											2,3	3			2	1
57														13,6		12,5					2,2	4			2	2
Summe	1	5	2	1	6	4	4	9	5	12	10	7	6	5	6	9	9	2	8	8	13	132	9	13	70	40

Abb. 92: Gesamtübersicht der z_u-Scores aller Teilnehmer und des Vergleichsprobenehmerteams

Abb. 93: Boxplot der z_u-Scores der Analyseergebnisse aller Teilnehmer

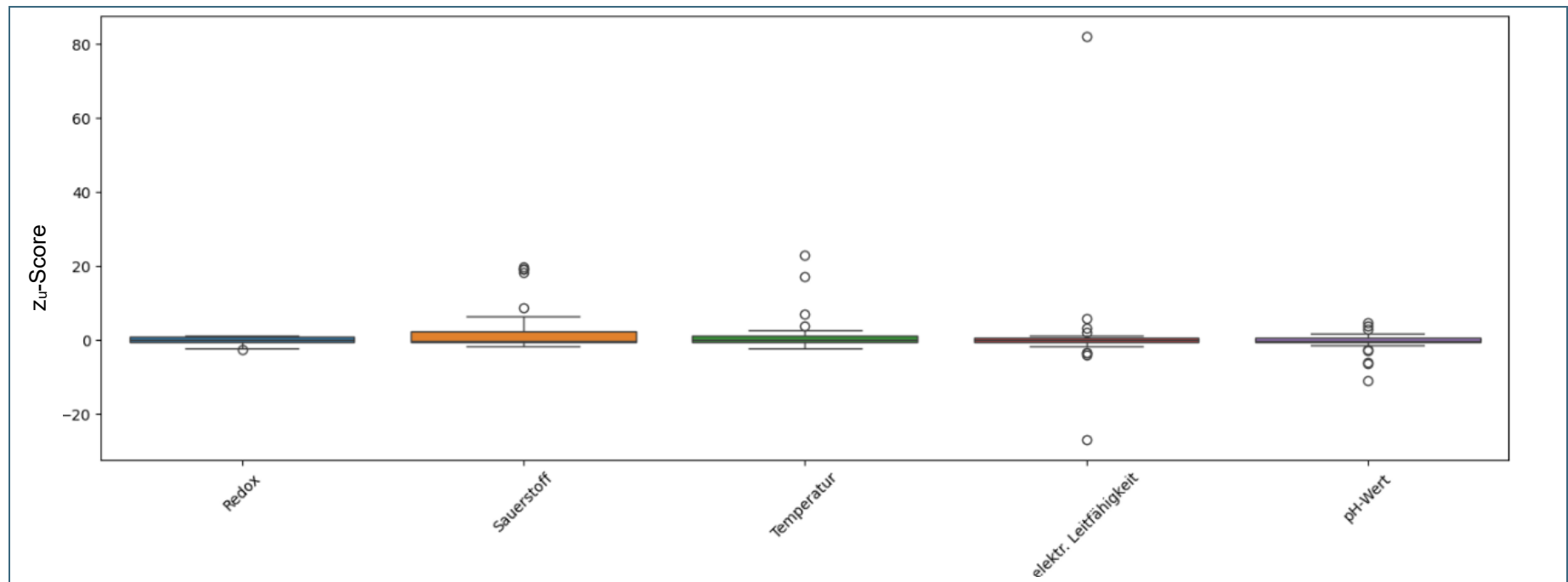


Abb. 94: Boxplot der zu-Scores der Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen aller Teilnehmer

9 Empfehlungen für den Vollzug („Best Practices“)

Dieser Ringversuch zeigte, dass das LFU-Merkblatt 3.8/6:2023 [6] vielen Probenehmern inhaltlich nicht bekannt war oder die Vorgaben dieses Merkblattes nicht vollständig umgesetzt wurden.

Defizite traten bereits bei der Probenahmeplanung bezüglich der Berechnung des abzupumpenden Wasservolumens auf und setzten sich beim Vergleich der Angaben im Probenahmeplan und Messstellenpass mit den Gegebenheiten vor Ort fort. Die Kontrolle der Grundwassermessstelle ist für die Überprüfung der Angaben im Probenahmeplan und ggf. für dessen Anpassung wichtig. Gemäß dem Muster-Probenahmeprotokoll im Anhang 4 des LFU-Merkblattes 3.8/6: 2023 [6] sollten neben dem Ruhewasserspiegel und der Sohlentiefe auch die Rohrhöhe oberhalb der Geländeoberkante aufgenommen werden. Stimmt die Sohlentiefe oder Rohrhöhe nicht mit der Angabe im Messstellenpass überein, ist grundsätzlich der Auftraggeber zu informieren, um die weitere Vorgehensweise abzustimmen.

Einzelne 3-Zoll-Unterwassertauchpumpen waren nicht elektronisch steuerbar. Der eindeutigen Anforderung im LFU-Merkblatt 3.8/6: 2023 [6] wird damit nicht entsprochen. Eine Regulierung des Durchflusses durch einen Schieber ist unzulässig, da nachteilige Beeinflussungen der Proben nicht auszuschließen sind. Teilnehmer, die nicht über eine elektronisch steuerbare Pumpe verfügten, wurden von der Probenahme ausgeschlossen.

Einige Teilnehmerteams markierten ihre Steigrohre meterweise, wie im LFU-Merkblatt 3.8/6:2023 [6] empfohlen. Die Markierung erfolgte jedoch meist mit Klebeband, welches ergebnisrelevante Beeinflussungen der Proben verursachen kann. Ggf. zur Markierung eingesetztes Material muss inert sein.

Dass im Messstellenpass, der den Teilnehmerunterlagen beigelegt war, im Feld Redoxpotential "(optional)" stand, wurde von zahlreichen Teilnehmern dahingehend missverstanden, dass es Ihnen freigestellt wäre, ob sie das Redoxpotential bestimmen. Aus Sicht des Veranstalters gehört die Bestimmung des Redoxpotentials zu den Pflichtparametern laut Fachmodul Boden und Altlasten [2], für die Untersuchungsstellen ihre Kompetenz im Rahmen eines solchen Ringversuches nachzuweisen haben.

Einige Durchlaufzellen waren gegen Umgebungsluft nicht abgedichtet. Des Weiteren waren einige Ablaufschläuche der Durchlaufzellen zu kurz, so dass das Wasser unmittelbar neben oder zu nah bei der Messstelle versickerte. Das kann in kontaminierten Bereichen zu Sekundärkontaminationen führen. Auch wenn nichts gegen eine Versickerung von gefördertem Grundwasser spricht, sollten Probenehmer stets auf ausreichenden Abstand Ihres Abwasseraustritts von der Messstelle achten.

Augenscheinlich verwenden mehrere Untersuchungsstellen auch Schläuche zur Grundwasserprobenahme. Anzeichen dafür wurden vor Ort z. B. in Form von Schläuchen in Probenahmefahrzeugen und Aluminiumkisten mit Durchlaufzelle, Messgeräten und Probenahme-Abzweig für die Probenahme aber auch bei Gesprächen mit den Probenehmern festgestellt. Ein Probenehmerteam führte nur einen Schlauch und keine Steigrohre mit. Mit ihm wurde ein späterer Termin vereinbart, an dem es die Probenahme mit Steigrohren durchführte. Die Vorschrift, dass Schläuche bei Grundwasserprobenahmen im Rahmen von Altlastenuntersuchungen unzulässig sind, muss umgesetzt werden.

Das LFU-Merkblatt 3.8/6: 2023 [6] fordert, dass die Vor-Ort-Messgeräte regelmäßig überprüft bzw. kalibriert werden. Eine Harmonisierung mit den Anforderungen der AQS-Merkblätter der LAWA und der Fachmodule in denen einsatztägliche Prüfungen gefordert sind, wird empfohlen. Um gerichts-feste Vor-Ort-Messergebnisse zu erhalten, sollten Probenehmer die Richtigkeit ihrer Messwerte überprüfen und die Ergebnisse dieser Überprüfungen dokumentieren. Die Dokumentation mittels Zielwertkontrollkarten gemäß LFU-Merkblatt 3.8/6: 2023 [6] wird bei den Untersuchungsstellen bisher oft nicht konsequent, in manchen Fällen auch gar nicht durchgeführt.

Im akkreditierten Bereich wird neuerdings gefordert, dass Standards für Vor-Ort-Messungen von akkreditierten Herstellern stammen, deren Zertifikate das Logo der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) tragen und eine Rückführung auf Normale des US-amerikanischen "National Institute of Standards and Technology" (NIST) nachweisen.

Die Anforderung im LfU-Merkblatt 3.8/6: 2023 [6], dass die Probenahmeeinrichtung inert gegen die zu untersuchenden Komponenten und frei von Rückständen bzw. Kontaminationen aus vorherigen Probenahmen sein muss, wurde von vielen Untersuchungsstellen nicht umgesetzt.

Für die fachgerechte Probenahme ist ein Schlauch oder Rohr am Probenahme-Abzweig-Hahn erforderlich. Alleine mit einem Probenahmehahn lässt sich die im LfU-Merkblatt 3.8/6:2023 [6] beschriebene Meniskus-Methode zum Abfüllen der Proben i. d. R. nicht durchführen. Die Flussrate durch den Probenahme-Abzweig sollte nicht höher als 1 l/Minute sein (dünner Strahl, maximal bleistiftstark). Der Innendurchmesser des Schlauches oder des Rohres sollte nicht wesentlich größer sein als 4 mm und die Länge 25 cm betragen. Unter Beachtung dieser Anforderungen ist es möglich, Probenflaschen blasen- und annähernd verwirbelungsfrei zu befüllen.

Die zur Filtration genutzten Spritzen sollten von hinten mit der Meniskus-Methode befüllt werden. Ein Aufziehen der Spritzen aus dem Wasserstrahl oder indirekt aus einem Zwischengefäß kann zu ungewünschten Veränderungen der Probe führen.

Teilweise handhabten die Teilnehmer die zur Filtration von Proben genutzten aufsteck- bzw. aufschraubbaren Filter nicht fachgerecht. Filteröffnungen wurden mit der Hand berührt oder ungeschützt abgelegt, so dass Querkontaminationen nicht auszuschließen waren. Auf die richtige Handhabung der Filter muss geachtet werden. Ist es unvermeidbar den Filter abzulegen, dann ist z.B. die saubere Innenseite der Spritzenverpackung ein geeigneter Ort.

Die Reinigung der Probenahmegeräte nach der Probenahme wurde von vielen Untersuchungsstellen vernachlässigt, was an den verockerten und zum Teil verschmutzten Probenahmegeräten deutlich sichtbar war.

Eine Überwachung der Blindwertfreiheit war zahlreichen Teilnehmern gänzlich unbekannt. Die Blindwertfreiheit muss in geeigneter Weise überwacht werden. Möglich ist dies z. B. durch Laboranalyse von Spülwasser nach Spülung der Probenahmegeräte oder durch eine „mitschleichende“ Blindwertkontrolle, bei der vorhandene Analyseergebnisse aus Probenahmekampagnen kritisch geprüft werden. Falls Blindwerte erkannt werden, muss deren möglicher Einfluss auf die Ergebnisse vorhergehender Untersuchungen beurteilt werden.

Im LfU-Merkblatt 3.8/6:2023 [6] ist ein Muster-Probenahmeprotokoll für Grundwasser enthalten. Bei der Überprüfung der Probenahmeprotokolle der Teilnehmer fielen zum Teil erhebliche Defizite auf. So muss der Verlauf der Vor-Ort-Parameter, wie im Muster-Protokoll vorgegeben, über die Zeit des Abpumpens dokumentiert werden.

Die im Muster-Probenahmeprotokoll vorgegebenen Felder sind, soweit möglich, vollständig auszufüllen. Hierzu zählt auch die Dokumentation der Überprüfung auf Wiederanstieg des Grundwasserspiegels nach Abschaltung der Pumpe, was zahlreiche Teilnehmer vergaßen.

Das Redoxpotential ist immer bezogen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode anzugeben. Aus den Protokollen der Teilnehmer ging meist nicht klar hervor, ob tatsächlich das Redoxpotential oder eine gegen eine andere Bezugselektrode gemessene Spannung protokolliert wurde. Moderne Messgeräte rechnen bei entsprechender Einstellung intern auf das Redoxpotential bezogen auf eine Standard-Wasserstoff-Elektrode um.

Als Ergebnis des Ringversuches ist festzustellen, dass bei den Teilnehmern zum Teil noch erhebliche Verbesserungsmöglichkeiten bei der Umsetzung des LfU-Merkblattes 3.8/6:2023 [\[6\]](#) bestehen. Dieses Merkblatt stellt einen Leitfaden für „Best Practices“ dar.

10 Zusammenfassung

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) richtete einen Ringversuch für Untersuchungsstellen in Bayern aus, die aktuell nach § 18 BBodSchG für den Teilbereich 2.1 (Probenahme und Vor-Ort-Untersuchungen von Wässern) des Fachmoduls Boden und Altlasten 2012 zugelassen waren.

Organisatorisch und praktisch wurde der Ringversuch von dem Ingenieurbüro PRO UMWELT C. Jaggi e.K. im Auftrag und in Zusammenarbeit mit dem LfU durchgeführt.

Das LfU wählte für den Ringversuch die relativ zentral im Freistaat Bayern befindliche Messstelle KP 1 in Lauf an der Pegnitz aus. Diese Messstelle wurde zur Konkretisierung der Rahmenbedingungen für die Durchführung des Ringversuches hydraulischen Tests (Pumpversuche) und parallelen Messungen der physikalisch-chemischen Vor-Ort-Parameter unterzogen.

Um den Untersuchungsstellen die Erarbeitung des Probenahmeplans zu vereinfachen, wurde der bestehende Messstellenpass modifiziert.

Der Ringversuch fand vom 2. bis zum 20.09.2024 statt. Insgesamt wurden 52 Untersuchungsstellen eingeladen, von denen 51 teilnahmen. Bei diesen Untersuchungsstellen handelt es sich sowohl um probenehmende Ingenieurbüros wie auch um umweltanalytische Laboratorien, die Probenahmen durchführen.

Die Probenahme war von den Untersuchungsstellen anhand des in den Teilnehmerunterlagen erläuterten Szenarios (Monitoring ohne spezifischen Verdacht) zu planen und in einem Probenahmeplan zu erläutern. Die Grundwassermessstelle war gemäß

- DIN 38402-13: 2021 unter Berücksichtigung
- des DVGW-Arbeitsblatts W 112: 2011,
- des LAWA AQS-Merkblattes P 8/2: 2023 und
- des LfU-Merkblattes 3.8/6: 2023

zu beproben. Dabei waren auch die Vor-Ort-Parameter Temperatur, pH-Wert, spezifische elektrische Leitfähigkeit, die Sauerstoff-Konzentration und das Redoxpotential des Grundwassers zu bestimmen.

Der Veranstalter stellte jedem Team eine Transportkiste mit den Probengefäßen, Spritzen und 0,45 µm-Filtern sowie gefrorene Kühlakkus zur Verfügung. Die Proben wurden jeweils noch am Tag der Probenahme mit einem Kurier zum beauftragten Analysenlabor transportiert. Der vom LfU festgelegte laboranalytische Untersuchungsumfang schloss ausgewählte Anionen (Chlorid, Sulfat, Nitrat) und Alkali- bzw. Erdalkalimetalle (Calcium, Kalium, Magnesium, Natrium) sowie Schwermetalle (Blei, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Cobalt, Mangan) ein.

Die Teamleiter wurden vor Ort von den Auditoren eingewiesen und bei der Durchführung der Probenahme begutachtet. Die Auditoren dokumentierten die Begutachtungen mittels einer Checkliste, anhand der von den Teilnehmern erstellten Protokolle sowie mit Fotos. Alle Ergebnisse wurden in einer EXCEL™-Datenbank zusammengefasst.

Grundlage der Beurteilung war das Fachmodul Boden und Altlasten 2012 [2] in Verbindung mit der DIN EN ISO/IEC 17025:2018 [8], der DIN 38402-13: 2021 [3], dem DVGW-Arbeitsblatt W 112: 2011 [4], dem LAWA AQS-Merkblatt P 8/2: 2023 [5] und dem LfU-Merkblatt 3.8/6: 2023 [6].

Bei den Auditierungen wurden 156 unterschiedliche Feststellungen dokumentiert. Einige dieser Feststellungen protokollierten die Auditoren bei zwei oder mehreren der Teilnehmerteams. Die Feststellungen wurden in acht übergeordnete Kategorien der fachlich relevanten ersten Untergliederungspunkte der DIN EN ISO/IEC 17025:2018 wie folgt zusammengefasst:

- Verschmutzungen (Normpunkte 6.3, 7.4),
- Falsche Werkstoffe am Probenahmesystem (Normpunkt 6.3),
- Querkontaminationen (Normpunkt 6.3),
- Dokumentenfehler (Normpunkt 8.2),
- Kalibrier- und Rückführungsfehler (Normpunkte 6.4, 6.5),
- Fehlbedienungen, falsche Handhabung (Normpunkt 6.2),
- Technische Unzulänglichkeiten (Normpunkt 6.4),
- Normative und fachliche Vorgaben nicht beachtet (Normpunkt 7.2).

127 Feststellungen betrafen kritische Sachverhalte, die regelwerkswidrig sind und vermutlich die Untersuchungsergebnisse nachteilig beeinflussen können.

Bei weiteren 12 Feststellungen wurden die Sachverhalte als nicht kritisch eingestuft. Sie waren meist formaler Natur. Diese Regelwerksverstöße sind mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht ergebnisrelevant.

Außerhalb der o. g. Kategorien wurden 17 Anmerkungen formuliert, die Hinweisscharakter haben und der Verbesserung bzw. der Vermeidung von Fehlern dienen.

67 % der insgesamt 770 Feststellungen wurden als kritisch eingestuft. Darunter fallen z. B. Querkontaminationsrisiken wie der offene Transport Kraftstoff-betriebener Stromgeneratoren zusammen mit Probenahmegeräten in demselben Laderaum oder ungeeignete Materialien im Probenahmesystem.

Fehler bei der Kalibrierung und Rückführung der Vor-Ort-Messgeräte wurden in 141 Fällen festgestellt. 79 % davon wurden als kritisch eingestuft. Zu den kritischen Feststellungen zählte z.B. routinemäßiges Nachkalibrieren von Leitfähigkeitssonden.

Technische Unzulänglichkeiten, wie z. B. überlaufende Durchlaufzellen oder Luftblasen in Probenahmeschläuchen bzw. in der Durchlaufzellen wurden in 128 Fällen dokumentiert. 76 % dieser Feststellungen waren potentiell ergebnisrelevant.

Fehlbedienungen und falsche Handhabung der Probenahmeeinrichtungen und/oder der Vor-Ort-Messgeräte wurden in 88 Fällen dokumentiert, wovon 88 % als kritisch bewertet wurden. Häufig wurde der Probenahme-Hahn während der Probenahme betätigt, um den Durchfluss zu unterbrechen oder nachzujustieren. Dies kann Partikel freisetzen, die die Probe verfälschen können. Filter zur Filtration von Proben für die Untersuchung auf Schwermetalle wurden am Ein- oder Ausgang angefasst bzw. auf potentiell unsauberen Oberflächen abgelegt. Zwei Teilnehmer hielten das Ausgangssignal in mV ihrer nicht für die Redoxpotential-Bestimmung geeigneten pH-Sonde irrtümlich für das Redoxpotential des Grundwassers.

Defizite bei Dokumenten wurden in 69 Male festgestellt, wobei in 36 Fällen die Standard-Arbeitsanweisung auf nicht mehr aktuellen Ausgabeständen der einschlägigen Normen oder Merkblätter basierte.

Verschmutzungen, die unmittelbaren Einfluss auf die Untersuchungsergebnisse haben können, und zu 100 % als kritisch eingestuft wurden, traten in 68 Fällen auf. Mehrfach waren z. B. der Probe-

nahme-Abzweig oder die Steigrohre nicht sauber oder verockert. Häufig befand sich Klebeband am Elektrokabel der Pumpe, am Pumpenkörper selbst oder am Probenahme-Abzweig.

Querkontaminationsrisiken z. B. durch den Verzicht auf mehrminütiges Spülen des Probenahme-Abzweiges vor der Probenahme oder fehlendes Spülen des Filters bei der Probenahme für die Untersuchung auf Schwermetalle wurden insgesamt 59 Male konstatiert. 94 % dieser Feststellungen wurden als kritisch eingestuft.

Ungeeignete Werkstoffe am Probenahmesystem wurden bei 34 Teilnehmerteams festgestellt. Diese wurden zu 91 % als kritisch eingestuft. Zum Beispiel waren bei 13 Teilnehmerteams im Probenahme-Abzweig und bei 4 Teilnehmerteams im Übergangsbereich zur Pumpe Messingteile verbaut.

Die Untersuchungsergebnisse wurden statistisch auf der Grundlage der DIN 38402-A45:2014 [9] ausgewertet. Hierzu wurde das validierte EXCEL™-Makro A-45 v4.05 von AQS Baden-Württemberg am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart genutzt.

Laut dieser Auswertung lagen die Ergebnisse bei den Vor-Ort-Parametern in 39 Fällen außerhalb des Toleranzbereiches ($|z_u\text{-Score}| > 2,0$). Davon entfallen 13 abweichende Ergebnisse auf Sauerstoff, 9 auf die Temperatur, 8 auf die spezifische Leitfähigkeit, 7 auf den pH-Wert und 2 auf das Redoxpotential, wobei dieser letzte Untersuchungsparameter von zahlreichen Teilnehmern gar nicht bestimmt wurde.

Die Laboranalysen auf Anionen und Alkali- bzw. Erdalkalimetalle lieferten keine Hinweise auf probenahmebedingte Einflüsse auf die Proben.

Bei neun Teilnehmerteams deuten die Ergebnisse der Schwermetalluntersuchungen auf Kontaminationen der Proben durch Blei, Kupfer, Zink, Nickel oder Chrom hin und liegen oberhalb der vom Labor angegebenen Nachweisgrenze. Ursachen können in Querkontaminationen, Verschmutzungen oder ungeeigneten Werkstoffen im Probenahmesystem liegen.

Auch bei Teilnehmern mit $|z_u\text{-Score}| > 2,0$ und Schwermetall-Konzentrationen unterhalb der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze können nachteilige Ergebnisbeeinflussungen z. B. durch Querkontaminationen nicht ausgeschlossen werden. Auffällig bei gegenüber dem übrigen Teilnehmerfeld signifikant erhöhten Chrom-, Cobalt-, Nickel-, Mangan-, Kupfer- oder Zink-Konzentrationen war, dass bei den betroffenen Teilnehmerteams häufig Stahl unterschiedlicher Qualitäten und/oder Messing am Probenahme-Abzweig verbaut war, die Filter nicht gespült oder fehlerhaft gehandhabt wurden oder der Probenahme-Abzweig während der Probenahme geöffnet und geschlossen wurde oder auf das mehrminütige Spülen des Probenahme-Abzweiges verzichtet wurde.

Es bleibt aber festzuhalten, dass sämtliche im Rahmen dieses Ringversuches bestimmte Schwermetallkonzentrationen so gering sind, dass Gutachten von Altlastenuntersuchungen unter den Bedingungen dieses Ringversuches nicht beeinflusst würden.

Die Ergebnisse dieses Ringversuches legen einen Zusammenhang zwischen kritischen Feststellungen und Messwerten außerhalb der Toleranzgrenzen nah.

Für Altlastenuntersuchungen in Bayern sind die Anforderungen an die Probenahme im LfU-Merkblatt 3.8/6:2023 ausführlich dargestellt. Werden die Vorgaben dieses Merkblattes vor Ort umgesetzt, stellt dies „Best Practices“ dar. Untersuchungsstellen sind angehalten, die Probenahme bei Altlastenuntersuchungen in Bayern entsprechend durchzuführen.

11 Glossar

Meniskus-Methode: „Zum gasblasenfreien Abfüllen in Probengefäße ohne vorgelegte Konservierungsstoffe wird der Ablauf des Abzweigs (z. B. aufgestecktes Schlauchstück, dünnes Edelstahl- oder PTFE-Rohr) in das Probengefäß bis kurz über den Gefäßboden eingeführt und mit steigendem Meniskus berührungslos herausgezogen.“ [6]

12 Literatur

- [1] LAWA AQS-Merkblatt A-3, Ringversuche zur externen Qualitätsprüfung von Laboratorien (Stand: 08/2020), AQS-Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen; https://www.lawa.de/documents/a-03_ringversuche_weissdruck_2013-08_2_3_1568278092.pdf
- [2] Bund- / Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Fachmodul Boden und Altlasten, Bereichsspezifische Anforderungen an die Kompetenz von Untersuchungsstellen im Bereich Boden und Altlasten, 2012, https://www.labo-deutschland.de/documents/2_Anlage_Fachmodul_Boden-Altlasten_f06.pdf
- [3] DIN 38402-13:2021-12 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 13: Planung und Durchführung der Probenahme von Grundwasser (A 13)
- [4] DVGW W 112:2011-10 Grundsätze der Grundwasserprobennahme aus Grundwassermessstellen
- [5] LAWA AQS-Merkblatt P 8/2:2023 Probenahme von Grundwasser (Stand: 12/2024), AQS-Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen; https://www.lawa.de/documents/p-08-2-probenahme-gw-2023-09_1709547351.pdf
- [6] LfU-Merkblatt 3.8/6:2023-05 Entnahme und Untersuchung von Wasserproben bei Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen, Wirkungspfad Boden-Grundwasser; https://www.lfu.bayern.de/publikationen/get_pdf.htm?art_nr=lfu_bod_00188
- [7] LfU, Hrsg, Grundwasserprobennahme Ringversuch, 2025; https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/untersuchungsstellen/ringversuche/gw_probenahme/index.htm
- [8] DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien
- [9] DIN 38402-A45:2014-06 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45)
- [10] Umweltbundesamt, Hrsg., Wellnitz, Jörg; Gluschke, Michael: Leitlinie zur Methodenvvalidierung, 2005; <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2832.pdf>
- [11] DIN 38404-6: 1984-05 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung der Redox-Spannung (C 6)



Eine Behörde im Geschäftsbereich
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz

