

Fortschreibung der AQS – Maßnahmen durch die Ad-hoc-Arbeitsgruppe Qualitäts- sicherung - Elbemonitoring (QS-EM) der Flussgebietsgemeinschaft (FGG) Elbe



- Stand 07.03.2018 -





Einführung

Das Strategiepapier der FGG Elbe zur Koordinierung der Überwachung an ausgewählten Überblicksmessstellen für Oberflächenwasserkörper des deutschen Elbestroms und bedeutender Nebenflüsse beschreibt in Kapitel 4.6 die Verpflichtung und die Notwendigkeit der Durchführung qualitätssichernder Maßnahmen für die im Elbemessprogramm zu untersuchenden chemischen und biologischen Parameter. Neben spezifischen laborinternen Maßnahmen zählen hierzu auch nationale Laborvergleichsuntersuchungen und internationale Feldexperimente als externe Handlungsfelder der analytischen Qualitätssicherung. Deren detaillierte Abschlussberichte werden regelmäßig auf der Homepage der FGG Elbe veröffentlicht und sind über <https://www.fgg-elbe.de/elbe-datenportal.html> abrufbar.

Damit werden die umfangreichen Bemühungen dokumentiert, die eine Grundlage für die Bereitstellung von vergleichbaren Datensätzen sind. Gleichzeitig erhöht sich durch die länderübergreifenden AQS-Maßnahmen auch die Sicherheit der Zustandsbewertung der Wasserkörper gemäß WRRL. In diesen insgesamt erfolgreichen Prozess werden zunehmend auch die Nachbarstaaten Tschechien und Polen eingebunden.

Die nachfolgende Tabelle „AQS-Maßnahmen der Ad-hoc-AG QS-EM“ stellt Informationen über das Parameterspektrum, den Zeitrahmen, die Teilnehmer sowie die Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus den jeweiligen Vergleichsuntersuchungen und Feldexperimenten im Überblick zusammen. Sie wird laufend fortgeschrieben.



Abkürzungsverzeichnis

Abf. Stoffe	abfiltrierbare Stoffe
AMPA	Aminomethylphosphonsäure, Hauptabbauprodukt von Glyphosat
AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BDE	bromierte Diphenylether
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BG	Bestimmungsgrenze
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole
Cu	Kupfer
CZ	Tschechische Republik
DDX	Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und Metabolite
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
Fe	Eisen
HBCDD	Hexabromcyclododecan
HCH	Hexachlorcyclohexan
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
LHWK	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
MP	Messprogramm
MU	Mittelwert
o-PO4	Ortho-Phosphat
OZV	Organozinnverbindungen
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PL	Republik Polen
PN	Probenahme
p,p'-DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(p-chlorphenyl)-ethan
QS	Qualitätssicherung
RL 2013/39/EU	Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik
RSD	relative Standardabweichung
SHKW	schwerflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe



SM	Schwermetalle
STD	Standardabweichung
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
U	Uran
UQN	Umweltqualitätsnorm
V	Vanadium
Zn	Zink



Lfd . Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
1	AOX Elemente BTEX LHKW	Vergleichsuntersuchung am Grenzprofil Schmilka/Hřensko mit gemeinsamer Probenahme im Rahmen eines IKSE-Termins	PN: 12.05.200 4 Analytik	Tschechien, SN Tschechien, SN, ST	<ul style="list-style-type: none"> • Vergleich besitzt hohe Aussagekraft • Bei Mehrzahl der Parameter gute Übereinstimmung • Erhebliche Abweichungen insbesondere bei einzelnen Elementen, Toluol, Chloroform und AOX • Die Differenzen bei der monatlichen Bestimmung von Chloroform am Grenzprofil zwischen SN und Povodi Labe konnten nicht geklärt werden • Fortsetzung wurde empfohlen, mit Einbeziehung weiterer Stoffe
2	Nährstoff- und Summenparameter Elemente BTEX LHKW Nitroaromaten Mikrobiologische Parameter	Vergleichsuntersuchung am Grenzprofil Schmilka/Hřensko mit gemeinsamer Probenahme im Rahmen eines IKSE-Termins	PN: 02.02.200 5 Analytik	Tschechien, SN, ST Tschechien, SN, ST, HH	<ul style="list-style-type: none"> • Bis auf einzelne abweichende Befunde wurde eine gute Übereinstimmung erzielt. • Stärkere Abweichungen traten beim TOC, EDTA, Nitrobenzenen und Toluol auf. • Die aufgetretenen Streuungen bei den Schwermetallen werden auf die unterschiedliche Handhabung der Probenaufbereitung zurückgeführt. • Fortsetzung der Maßnahme wurde für wichtig erachtet, möglichst im jährlichen Abstand
3	TOC, AOX Elemente SHKW PAK Zinnorganika	Vergleichsuntersuchung schwebstoffbürtiges Sediment	22.06.200 5	Tschechien, SN, ST, NI, HH	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Übereinstimmung beim AOX und den Elementen • Erhebliche Abweichungen bei einem Labor bei den SHKW • Größere Streuungen bei den PAK und Zinnorganika (Analytik nur durch 3 deutsche



Lfd . Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
					Labore) <ul style="list-style-type: none"> • SHKW, PAK und Zinnorganika erwiesen sich als kritische Parameter • Fortsetzung der Maßnahme notwendig
4	Zinnorganika	Vergleichsmessung von 3 Fließgewässerproben von Spittelwasser, Mulde und Elbe	Juli 2007	HH, SN, NI, ST, 2 Auftragslabore	<ul style="list-style-type: none"> • Starke Schwankungen der Ergebnisse • Starke Schwankungen bei Doppelbestimmungen der Labore • UQN wurde nicht erreicht • Fortsetzung der QS-Maßnahme durch Analytik einer Standardlösung zur Ausschaltung von Matrixeffekten
5	IKSE-MP 2007	Vergleichsuntersuchung am Grenzprofil Schmilka/Hřensko mit gemeinsamer Probenahme im Rahmen eines IKSE-Termins	PN: 05.09.2007 Analytik	SN, ST, Tschechien SN, ST, NI, HH, BfG, Tschechien	<ul style="list-style-type: none"> • Erstmals Einbeziehung Elemente gelöst • Abweichungen tolerierbar • Einfluss der Art des Aufschlusses bei Elementbestimmung erkennbar • Zu geringe Teilnahme bei der Analytik organischer Parameter • Empfehlung: Fortsetzung der Maßnahme als Feldexperiment
6	Zinnorganika	Vergleichsmessung mit einem verdünnten Mischstandard – Konzentration wesentlich höher im Vergleich zur UQN	29.01.2008	SH, HH, NI, ST, SN, TH, 4 Auftragslabore	<ul style="list-style-type: none"> • Relative Standardabweichung bis max. 34 % in Abhängigkeit von Einzelparameter • Analytik ist störanfällig insbesondere in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen • Empfehlung zur Fortsetzung der Maßnahme am Schwebstoff
7	SHKW	Vergleichsuntersuchung von Monatsmischproben der	Februar 2008	SN, ST, NI, HH, BB,	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Unterschiede bei den DDT-Verbindungen



Lfd . Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
		Gütestationen an der Elbe zwischen den zuständigen Länderlaboren und zwei von der HPA Hamburg beauftragten Laboren		2 Auftragslabore	<ul style="list-style-type: none"> bei Station Schnackenburg Abweichungen bei den HCH-Isomeren bei Gütestation Cumlosen Empfehlung zur Fortsetzung der QS-Maßnahmen
8	SHKW OZV	Probe von Schwebstoffzentrifuge Elbe Tangermünde	19.- 21.08.200 8	SN, ST, NI, BBB, B, HH, SH, TH, BfG, 4 Auftragslabore, 4 tschechische Labore	<ul style="list-style-type: none"> Teilweise erhebliche Abweichungen bei den SHKW Verbesserung der Qualität bei den OZV erkennbar auf Grund der vorangegangenen QS-Maßnahmen Nutzung der Proben zur weiteren Verbesserung der Analytik in den Laboren Empfehlung zur Fortführung der Maßnahme SHKW an neuem Schwebstoff-/Sedimentmaterial
9	Elemente BDE PAK SHKW SHKW	Vergleichsuntersuchung Sediment Elbe bei Hitzacker Standard	25.06.200 9	SN, ST, NI, B, BB/BE, MV, HH, SH, TH, BfG, 4 Auftragslabore, 3 tschechische Labore	<ul style="list-style-type: none"> Elemente: sehr gute Reproduzierbarkeit SHKW: Standard gute Ergebnisse SHKW: beim Schwebstoff teilweise unplausible Werte; in niedrigen Konzentrationsbereichen hohe Standard-abweichungen: Einige Labore müssen Analytik überprüfen PAK: Standardabweichungen < 50 % BDE: starke Schwankungen, wenige Ergebnisse Weiterer Bedarf an QS-Maßnahmen für HCH's und BDE
10	Vor-Ort-Parameter	1. gemeinsames Feldexperiment	31.08.-	SN, ST, NI,	<ul style="list-style-type: none"> Vor-Ort-Parameter, abf. Stoffe und TOC:



Lfd . Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
	Abf. Stoffe TOC AOX SHKW PAK Arzneistoffe Komplexbildner Elemente _{gesamt} Elemente _{gelöst}	im Rahmen der IKSE an der Elbe in Magdeburg (D) Probenahme durch die Ländervertreter Analytik der selbst entnommenen Proben und Untersuchung einer homogenisierten Vergleichsprobe auf Elemente _{gesamt}	01.09.2009	BB/BE, HH, SH, TH, 5 tschechische Labore	<p>Messunsicherheit gering</p> <ul style="list-style-type: none"> • AOX: relative hohe Schwankungen • SHKW: keine Befunde; nicht relevant für Elbe • PAK: Konzentration nahe BG, durchschnittliche RSD < 50 %; teilweise Probleme bei Erreichen der BG < 30 % UQN • Arzneistoffe : Untersuchungsspektrum nur teilweise abgesichert; Abweichungen im Rahmen • Komplexbildner: RSD < 50 % • Elemente_{gesamt}: Schwankungsbreite der RSD für die einzelnen Elemente sehr gut, Durchschnitt 19 % • Elemente_{gelöst}: Ergebnis für den ersten Praxistest sehr gut, durchschnittliche RSD 23 %; Filterproblem beim Bor • Empfehlung zur Wiederholung des Experiments in 2 Jahren
11	Glyphosat AMPA Glufosinat	Vergleichsuntersuchung Elbwasser und Standardlösungen	März 2010	SN, TH, NI, HH, 2 Auftragslabore	<ul style="list-style-type: none"> • RSD bei Glyphosat und AMPA < 50 % • RSD bei Glufosinat höher • Hohe Streuung der Einzelwerte bei den Doppelbestimmungen • Mehrbefunde im Vergleich zu den Sollwerten • Labore müssen Analytik kritisch betrachten • Werte jedoch wesentlich niedriger als UQN → Ergebnisse nicht bewertungsrelevant → keine Fortsetzung der Maßnahme erforderlich
12	Elemente in < 20	Vergleichsmessung Elbsediment	14.07.201	SN, ST, TH, NI,	<ul style="list-style-type: none"> • Elementgehalt in < 63 µm-Fraktion ca. 10-20 %



Lfd . Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
	µm- und < 63 µm-Fraktion	Leopoldhafen Dessau	0	BB/BE, HH, SH, BY, BfG	<p>niedriger als in < 20 µm-Fraktion</p> <ul style="list-style-type: none"> • RSD bei allen Elementen < 20 % • Bei Anwendung der innerhalb der IKSE vereinbarten Analysenbedingungen (Nasssiebung und Ultraschal-anwendung, mikrowellengestützter Aufschluss im geschlossenen System mit HNO₃/HCl oder HNO₃ /H₂O₂) ist Vergleichbarkeit der Länderdaten gewährleistet • Weitere AQS-Maßnahmen derzeit nicht erforderlich
13	<u>Wasser:</u> Vor-Ort-Parameter Abf. Stoffe TOC AOX Nährstoffe Anionen LHKW SHKW PAK Pestizide+Metabolite Arzneistoffe Haloether OZV PFOS Gyphosat/AMPA Komplexbildner Elemente <small>gesamt</small>	2. gemeinsames Feldexperiment im Rahmen der IKSE an der Elbe in Valy (CZ) Probenahme durch die Ländervertreter Analytik der selbst entnommenen Proben und Untersuchung einer homogenisierten Vergleichsprobe (nur Elemente) Untersuchung einer gefrosteten und einer gefriergetrockneten Sedimentprobe	05.- 06.09.201 1	SN, ST, NI, BB/BE, HH SH, TH, BfG: nur Sediment, 10 tschechische Labore	<p>Wasser:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Vor-Ort-Parameter, abf. Stoffe, TOC, AOX, Nährstoffe, Anionen, Elemente: Messunsicherheit gering, z-Scores nach Ausreißereliminierung <2 • Elemente homogenisierte Probe: z-Scores <2 • SHKW, Haloether, OZV: keine Befunde • PAK: Schwankungsbreite des 1. Feldexperimentes bestätigt • Arzneistoffe : Abweichungen im Rahmen, neue Parameter (Metoprolol, Clarithromycin, Tramadol) gut aber wenig Teilnehmer • PFOS, Glyphosat/AMPA: sehr gut <p>Sediment: gefriergetrocknete Probe:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SM z-Scores <2 • PAK, PCB, DDX: starke Streuungen, z.T. z-



Lfd . Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
	Elemente ^{gelöst} <u>Sediment:</u> AOX TOC SM SKHW PAK OZV BDE DEHP				<p>Score >2</p> <ul style="list-style-type: none"> • BDE: wenig Positivbefunde, starke Streuung gefrostete Probe: • SM z-Scores <2 • SM: Vergleich der Gehalte in <20µm- und <63µm-Fraktion => c63 = 0,8*c20 außer V und U • Organik: Streuungen vergleichbar mit gefriergetrockneter Probe
14	Organik (SHKW, PAK, OZV, BDE, Chloralkane) in < 2 mm und < 63 µm-Fraktion	Vergleichsmessung Elbsediment Leopoldhafen Dessau	06/2012	SN, ST, TH, NI, BB/BE, HH, SH, BY, BfG, 2 deutsche Auftragslabore 4 tschechische Labore	<p>Hintergrund: Prüfung, ob sich die Standardabweichungen in der Gesamtfraktion und der Fraktion < 63µm unterscheiden</p> <p>Fazit:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Für die untersuchten organischen Stoffe im Elbesediment ergeben sich keine Unterschiede der Mittelwerte bei Untersuchung der Gesamtfraktion oder der < 63 µm-Fraktion. • In 15 Fällen ergeben sich signifikante Unterschiede der Standardabweichung, diese ist in der < 63 µm-Fraktion immer größer. • Auf der Grundlage dieses Ringversuches an Elbesediment ist es nicht zu empfehlen, die organischen Parameter in der Sedimentfraktion < 63 µm zu untersuchen.
15	<u>Wasser:</u> Vor-Ort-Parameter Nährstoffe Anionen	3. gemeinsames Feldexperiment im Rahmen der IKSE an der Mulde in Dessau (D) Probenahme durch die	09.- 10.09.201 3	SN, ST, NI, BB/BE, HH, TH SH, MV, BfG: nur Sediment,	<u>Defizite in der Matrix Wasser:</u> Größere Schwankungen treten bei der Analytik von o-PO4, β-HCH und Dibutylzinn auf. Cu und Fe gesamt und gelöst: Kontaminationen bei



Lfd · Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
	Cyanid SHKW N-Pestizide Arzneistoffe OZV Elemente <small>gesamt</small> Elemente <small>gelöst</small> <u>Sediment:</u> TOC SKHW PAK OZV Chloralkane	Ländervertreter Analytik der selbst entnommenen Proben Untersuchung einer gefriergetrockneten Sedimentprobe		5 tschechische Labore	<p>der Probenahme möglich (Cu: RSD mit ca. 40 % zu hoch); Zn, V und As in gelöster Form liegen ebenfalls leicht über 20 % RSD.</p> <p><u>Defizite in der Matrix Schwebstoff</u> Die Bestimmung des Anteils der < 20 µm Fraktion unterliegt großen Schwankungen. Die Parametergruppe Trichlorbenzene ist durch 8 auffällige Werte (Minderbefunde) bei 4 Laboren gekennzeichnet. Bei den chlorierten Pestiziden gibt es beim p,p`-DDT größere Schwankungen. In der Gruppe der PCB-Kongenere 28-118 liegen die RSD wesentlich über der Vorgabe von 40%. Bei den 15 PAK bestehen bei 3 Einzelverbindungen größere Abweichungen. Bei den Elementen trifft dies für Hg zu. Bei den Zinnorganika (OZV) gibt es erhöhte Schwankungen bei den Mono-, Di- und Tetrabutylverbindungen. Die Bestimmung der Chloralkane muss dahingehend verbessert werden, dass an der Verringerung der BG gearbeitet wird und dass falsch Positivbefunde ausgeschlossen werden.</p>
16	Organik (TOC, SHKW, PAK) in < 2 mm und < 63 µm-Fraktion	Vergleichsmessung Elbsediment	10/2013	SN, ST, TH, NI, BB/BE, HH, SH, BY, BfG, BW, RP	<p>Hintergrund: Prüfung des Einflusses der Abtrennung der Fraktion < 63 µm (nach BfG-Methode oder Hausmethode)</p> <p>Fazit:</p> <ul style="list-style-type: none"> • TOC: vergleichbare STD < 20% für alle Verfahren



Lfd . Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
					<ul style="list-style-type: none"> • PAK: STD und MU bei Ergebnissen Gesamtprobe und < 63BfG gut, hohe STD >50% bei < 63Hausverfahren • PCB: STD+MU bei Ergebnissen Gesamtprobe schlechter als bei beiden Verfahren < 63 µm • HCH: vergleichbar hohe STD 45% für alle Verfahren • DDX: hohe STD >50% für Gesamtprobe, >60% für beide Verfahren < 63 µm → kein Trend feststellbar
17	Organik (TOC, BDE, DEHP) in < 2 mm-Fraktion	Vergleichsmessung Sediment Saar (gefriergetrocknet, <2mm gesiebt, gemahlen, homogenisiert)	01/2015	SN, ST, TH, NI, BB/BE, HH, SH, BfG	Fazit: <ul style="list-style-type: none"> • Relative Standardabweichungen der einzelnen BDE-Kongenere liegen zwischen 23 % und 46 % (BDE183 mit n=3 statistisch nicht auswertbar) • Relative Standardabweichung des DEHP liegt ohne Eliminierung der Ausreißer bei 43 % • Die relativen Standardabweichungen liegen damit im üblichen Bereich für organische Parameter in Laborvergleichsanalysen
18	Organik (TOC, Chlorbenzene, Hexachlorbutadien) in < 2 mm-Fraktion	Vergleichsmessung Sediment Spittelwasser (gefriergetrocknet)	06/2015	SN, ST, TH, NI, BB/BE, HH, SH, BfG	Fazit: <ul style="list-style-type: none"> • alle Ergebnisse unter der Qualitätsschwelle von 40 % relativer Standardabweichung (16,6 % bis 35,8 %) • TOC: STD <10%.
19	<u>Wasser:</u> Vor-Ort-Parameter Nährstoffe	4. gemeinsames Feldexperiment im Rahmen der IKSE an der Elbe in Kolín (CZ)	07.- 08.09.201 5	SN, ST, NI, BB/BE, HH, TH, SH: nur	<u>Wasser:</u> STD von o-PO4 deutlich besser als beim Feldexperiment 2013



Lfd . Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
	PCB Komplexbildner Neue Stoffe der RL 2013/39/EU Watchlistparameter Silber _{gesamt} Silber _{gelöst} <u>Sediment:</u> TOC SKHW PAK OZV DEHP Chloralkane HBCDD SM <20 µm SM <63 µm	Probenahme durch die Ländervertreter Analytik der selbst entnommenen Proben Untersuchung einer gefriergetrockneten Sedimentprobe		Sediment 5 tschechische Labore	Silber: nur 5 Befunde für Silber _{gesamt} , sehr gute Übereinstimmung bei Gehalten <0,03µg/l PCB, Neue Stoffe RL 2013/39/EU und Watchlistparameter: kaum Befunde <u>Schwebstoff</u> Bestimmung des Anteils der < 20 µm und < 63 µm Fraktion unterliegt weiterhin großen Schwankungen Große Streuungen auch bei DDX, PCB, PAK, OZV, DEHP → Veranstalter schließt Inhomogenität des Probenmaterials nicht aus Chloralkane: keine Befunde SM: STD der Fraktionen < 20 µm und < 63 µm vergleichbar, Vergleich der Gehalte in < 20 µm- und < 63 µm-Fraktion → c63 = 0,9*c20, damit Ergebnis des 1. Feldexperimentes 2011 bestätigt
20	Triclosan Diflufenican Bentazon <u>Neonicotinoide:</u> Imidacloprid Thiacloprid Thiamethoxam Clothianidin Acetamiprid	Vergleichsuntersuchung Watchlistparameter in Wasser	11/2016	SN, ST, TH, NI, BB/BE, HH, SH, BfG, 1 Auftragslabor	Die Vergleichsstandardabweichung liegt für alle Parameter unter 40%. Die Festlegung für die Bewertung von Feldexperimenten und Vergleichsuntersuchungen wurde damit erfüllt.
21	<u>Wasser:</u>	5. gemeinsames Feldexperiment	12.-	je 7 deutsche,	Die Auswertung und der Abschlussbericht werden



Lfd · Nr.	Parameter	Maßnahme	Zeitraum	Teilnehmer	Ergebnis
	Vor-Ort-Parameter Nährstoffe Schwermetalle PAK Komplexbildner Zinnorganika PFOS DEHP Bisphenol A Korrosionsschutz- mittel Pestizide (u. a. Glyphosat und AMPA, DEET, Imidaclopid) Arzneimittel Süßstoffe (Acesulfam)	im Rahmen der IKSE und der Grenzgewässerkommission D-PL an der Lausitzer Neiße in Görlitz (D) Probenahme durch die Ländervertreter, Analytik der selbst entnommenen Proben	13.06.201 7	tschechische und polnische Labore	voraussichtlich Ende März 2018 zur Verfügung stehen.
22	<u>Sediment:</u> BDE DEHP	Vergleichsuntersuchung BDE und DEHP im gefriergetrockneten Sediment der Saale	07/2017	SN, ST, SH, TH, HH, NI, BB/BE, BfG, unter Einbindung von Auftragslaboren	Für die BDE wurden bis auf ein Labor Gehalte kleiner Bestimmungsgrenze erhalten, bzw. es konnten aufgrund von Matrixstörungen keine Ergebnisse ermittelt werden. Die Vergleichsstandardabweichung für DEHP liegt unter 40%. Das Qualitätskriterium für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Länderlabore für DEHP wurde damit erfüllt. Die Vergleichsuntersuchung für die BDE soll in 2018 an einem weiteren Sediment wiederholt werden.