

## Auswertung Trinkwasserringversuch I-2010

### 1.) Allgemeine Hinweise

In der Anlage senden wir Ihnen die Ergebnisse des nun abgeschlossenen Trinkwasserringversuchs I-2010 zu. Die Proben wurden in Aurich am Montag, dem 18.01.2010 mit einem Paketlieferdienst (TNT) versendet. An diesem Ringversuch haben sich 523 Labore beteiligt (**Tab. 1**).

**Tabelle 1: Teilnehmer an den Ringversuchen I-IV-2010**

	RV I	RV II	RV III	RV IV
<b>Chemische Parameter</b>	166			
<b><i>E. coli</i> &amp; coliforme Bakterien</b>	454			
<b>Enterokokken</b>	415			
<b>Koloniezahlen (altes Verfahren)</b>	330			
<b>Koloniezahlen (DIN Verfahren)</b>	200			
<b><i>Clostridium perfringens</i></b>	---			
<b><i>Legionella (pneumophila)</i></b>	351			
<b><i>Pseudomonas aeruginosa</i></b>	396			
<b>Badegewässerringversuch</b>	---			
<b>Gesamtzahl-Labore</b>	523			

**Tabelle 2: Probenlaufzeiten**

<b>Versanddauer</b>	<b>24 Stunden</b>	<b>48 Stunden</b>	<b>&gt; 48 Stunden</b>	<b>ohne Angabe</b>
Anzahl Labore	498	21	2	2

Die Temperaturen der Proben bei der Ankunft finden Sie in der Grafikdatei: *Diagramme-Qualitätskontrolle*. Die Kühlakkus, die mit den Paketen mitgeschickt werden, werden unmittelbar vor dem Verschließen in die Pakete gegeben. Die Temperaturen variierten in einem relativ engen Bereich von ca. ~ 0°C bis ~10°C bei der Probenankunft, wobei der überwiegende Anteil der Proben Temperaturen unter 6°C aufwies. Bitte messen Sie auch weiterhin die Temperaturen für diese Kontrolle unmittelbar nach dem Öffnen der Pakete in der hierfür vorgesehenen beigegefügte Wasserprobe.

Ihre Ergebnisse finden Sie über Ihre Code-Nummer in den Grafiken sowie den Z(u)-Score Tabellen (\*.pdf -Dateien auf der CD bzw. auf der Homepage des NLGA Pfad: Umwelt&Gesundheit → Wasser → Ringversuche → Ergebnisse Ringversuche) und auf dem Ergebnisblatt (Anlage 1). **In den Z(u)-Score Tabellen finden Sie bei den Parametern, für die es mehrere Verfahren gibt, unter dem Parameternamen, gruppenbezogen z.B. Coliforme Bakterien a) eine Gesamtauswertung dann b) eine Auswertung bezogen nur auf das Kollektiv für DIN und dann für Colilert.** Auf dem Anschreiben befindet sich ein Hinweis zu der Gruppe, in die Sie beim jeweiligen Parameter eingeteilt waren und Ihre 4-stellige Codenummer für diesen Ringversuch. Darüber können Sie dann in der Tabellen-Datei bzw. Diagramm-Datei unter Benutzung der Suchfunktion im Acrobat-Reader Ihr Ergebnis sehr schnell finden (siehe Anschreiben).

## 2.) Hinweis zu den Z- bzw. Z(u)-Scores bzw. den Sollbereichen

Zur Berechnung der Sollbereiche in der Chemie hat sich die Anwendung von sogenannten Z-Scores bzw. Z(u)-Scores in ihrer Berechnung nach der DIN 38402-45 durchgesetzt. Diese Berechnungsarten sind von uns in 2004/5 auf ihre Anwendbarkeit auch für die mikrobiologischen Ringversuche geprüft worden, haben sich bewährt und werden seither in den Tabellen mitgeteilt. Geringfügige Abweichungen bei den mikrobiologischen Sollbereichen auf dem Anlageblatt zum Zertifikat gegenüber den Sollbereichen in den Tabellen resultieren aus der Tatsache, dass Bruchteile von Bakterien zu Gunsten der Teilnehmer gerundet werden. Bei der Bewertung werden alle zulässigen Verfahren gemeinsam und getrennt ausgewertet. **Die gemeinsame Auswertung wird für das Zertifikat herangezogen, denn es handelt sich ja um sogenannte „gleichwertige Verfahren“.** In seltenen Fällen kommt es hierbei zu Konflikten, wo ein Labor nach der gemeinsamen Auswertung nicht besteht, nach der methodenspezifischen Auswertung möglicherweise noch bestanden hat und umgekehrt. Zweifellos wäre es wünschenswert getrennt nach dem jeweils angewendeten Verfahren auszuwerten. Allerdings sind die Gruppen dann teilweise für Auswertungen zu klein. Die Werte für die getrennte Auswertung finden Sie mit in der Datei: *Tabellen-Mikrobiologie*. Wenn in Ihrem speziellen Fall einmal ein solcher Konflikt auftritt, so erhalten Sie mit diesen Zusatzangaben im Bedarfsfall gute Argumente für den Nachweis, die Methode ggf. doch zu beherrschen.

Sonstige Verfahren (Hausmethoden, p/a-Teste) und fehlerhafte Ergebnisse (z.B. Anzahl *E. coli* > Anzahl coliforme Bakterien) werden in der Berechnung nicht berücksichtigt, können aber teilweise (Hausmethoden, p/a-Teste) anschließend im Zertifikat und Anlage 1 (ohne Angabe eines Z(u)-Scores) berücksichtigt werden. Die Zertifikate werden ggf. mit einem Zusatz versehen, dass die verwendete Methode keine zulässige Methode nach TrinkwV 2001 (Deutschland) ist.

Auf Beschluss der Lenkungsgruppe Niedersachsen - Nordrhein-Westfalen und in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt werden seit Beginn des Jahres 2005 zum Bestehen des Ringversuchs für die Parameter: Koloniezahlen, *E. coli*, coliforme Bakterien, *Pseudomonas aeruginosa* und Enterokokken ebenfalls die  $|Z(u) \text{ Scores}| \leq 2$  für die un-

tere Grenze und für die obere Grenze des Sollbereichs herangezogen. Dieses Verfahren wird auch auf die Parameter für die EU-Badegewässerparameter herangezogen (RV2). Die Verwendbarkeit dieser Berechnung wird von uns weiterhin geprüft und wir müssen uns Abweichungen von diesem Verfahren vorbehalten. Dieses Berechnungsverfahren wird in diesem Jahr auch beim Parameter *C. perfringens* angewendet, wie auch beim Parameter Legionella (z.B. RV 2-2006).

### 3.) Qualitätssicherung

- 1) Zu jedem Parameter und jedem Niveau gibt es Rückstellproben. Nach Aussendung werden hiervon täglich während der gesamten ersten Woche Messungen durchgeführt. Am Tag nach der Aussendung, an dem bei Ihnen in der Regel die Versuche angesetzt werden, werden von jedem Parameter und Niveau 20 Parallelmessungen in unserem Ringversuchslabor durchgeführt und in Kontrollkarten dargestellt: *Diagramme Rückstellproben*. Die jeweils 20 Rückstellproben wurden mittels Shapiro-Wilks-Test auf Normalverteilung geprüft. Es wurden keine Ausreißer festgestellt.
- 2) Die Teilnehmerergebnisse werden untersucht, ob es durch den Transport zu ungewöhnlichen Temperaturen in den Proben kommt: *Diagramme-Qualitätskontrolle*.
- 3) Die Teilnehmerergebnisse werden darauf untersucht, ob es Korrelationen in den Ergebnissen zu den Eingangstemperaturen gibt. Solche Korrelationen wurden nicht gefunden: *Diagramme-Qualitätskontrolle*.

### Koloniezahlen bei 22°C und 36 °C (DIN EN ISO 6222)

Unabhängig von der Bezeichnung der Parameterwerte in der TrinkwV 2001 müssen die in den jeweiligen Nachweisverfahren (TrinkwV1990, DIN EN ISO 6222) angegebenen Inkubationstemperaturen und -zeiten unbedingt eingehalten werden.

In diesem Ringversuch wurde zur Koloniezahlbestimmung *E.coli* + *Serratia marcescens* in Gruppe A sowie *Klebsiella pneumoniae* + *Serratia marcescens* in Gruppe B eingesetzt. Die Proben waren folgendermaßen zusammengesetzt (Messung an je 20 Rückstellproben im Ringversuchslabor):

Gruppe A) etwa 24 KBE/ml

Gruppe B) etwa 50 KBE/ml

***E. coli* / coliforme Bakterien in 100 ml (DIN EN ISO 9308-1)**

Die Proben für den Nachweis von *E. coli* / coliformen Bakterien (*Klebsiella pneumoniae*) in 100 ml waren folgendermaßen zusammengesetzt (Messung an je 20 Rückstellproben im Ringversuchslabor):

- Gruppe A) Coliforme Bakterien ca. 25 KBE, davon 0 KBE *E. coli*.  
Gruppe A erhielt somit als coliforme Bakterien *K. pneumoniae*.
- Gruppe B) Coliforme Bakterien ca. 25 KBE, davon 15 KBE *E. coli*.  
Gruppe B erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*.
- Gruppe C) Coliforme Bakterien ca. 25 KBE, davon 12 KBE *E. coli*.  
Gruppe C erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*.
- Gruppe D) Coliforme Bakterien ca. 31 KBE, davon 23 KBE *E. coli*.  
Gruppe D erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*.

**Enterokokken (DIN EN ISO 7899-2)**

Die Proben für Enterokokken waren folgendermaßen zusammengesetzt (Messung an je 20 Rückstellproben im Ringversuchslabor):

- Gruppe A) Enterokokken ca. 99 KBE / 100 ml
- Gruppe B) Enterokokken ca. 60 KBE / 100 ml
- Gruppe C) Enterokokken ca. 102 KBE / 100 ml
- Gruppe D) Enterokokken ca. 24 KBE / 100 ml

***P. aeruginosa* (DIN EN ISO 16266):**

Die Proben für *P. aeruginosa* waren folgendermaßen zusammengesetzt (Messung an je 20 Rückstellproben im Ringversuchslabor):

- Gruppe A) *P. aeruginosa* ca. 17 KBE / 100 ml
- Gruppe B) *P. aeruginosa* ca. 22 KBE / 100 ml
- Gruppe C) *P. aeruginosa* ca. 37 KBE / 100 ml

***Legionellen* (BGI.11-2000,S.911ff) :**

Die Proben für Legionella waren folgendermaßen zusammengesetzt (Messung an je 20 Rückstellproben im Ringversuchslabor):

- Gruppe A) Legionella ca. 23 KBE / 1 ml
- Gruppe B) Legionella ca. 21 KBE / 100 ml
- Gruppe C) Legionella ca. 28 KBE / 100 ml

*Clostridium perfringens* (Anl.5Nr.1TrinkwV) : Kein Parameter im RV 1 - 2010

## 5.) Messungen außerhalb der Sollbereiche

Tabelle 3: Messungen außerhalb der Sollbereiche bei mikrobiologischen Parametern im Jahr 2010

Parameter	Fehlbestimmungen in [%]											
	RV I			RV II			RV III			RV IV		
	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]
Koloniezahlen alte Fassung	660	33	5,0									
Koloniezahlen ISO 6222	399	25	6,3									
<i>E. coli</i>	454	10	2,2									
coliforme Bakterien	454	11	2,4									
Enterokokken	415	17	4,1									
Legionellen	351	17	4,8									
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	396	24	6,1									
<i>Clostridium perfringens</i>	---	---	---									
EU-Badegewässer E.coli 9308-3	---	---	---									
EU-Badegewässer Enterokokken 7899-1	---	---	---									
EU-Badegewässer Enterokokken 7899-2	---	---	---									

-- nicht angeboten

**6.)Auswertung - Chemie**

Die Auswertung der Daten für die chemischen Parameter erfolgte nach DIN 38402 - A 45 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“. Als Verfahren der robusten Statistik wurden das Schätzverfahren nach Hampel und die Q-Methode verwendet. Als Vorgabewert  $m_{soll}$  dient der Hampel-Schätzer. Die mit der Q-Methode berechneten Vergleichsstandardabweichungen  $s_R$  werden zunächst als Sollstandardabweichungen  $s_{soll}$ , die zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen werden, festgelegt. Die Berechnung der Z-Scores für jeden Messwert erfolgte aus Vorgabewert  $m_{soll}$  und Sollstandardabweichung  $s_{soll}$  entsprechend folgender Formel:

$$Z\text{-Score} = \frac{(\text{Messwert} - m_{soll})}{s_{soll}}$$

Für die Bestimmung der Sollbereiche wurden gemäß DIN und entsprechend der Empfehlung des Umweltbundesamtes die  $Z(u)$ -Scores zur Bewertung herangezogen.

Die Z-Scores wurden mit einem Faktor  $k$  zu  $Z(u)$ -Scores modifiziert, um eine Schiefe der statistischen Verteilung zu berücksichtigen.

Als Toleranzgrenze wurde  $Z(u)=2$  festgelegt.

**Tabelle 4: Messungen außerhalb der Sollbereiche bei chemischen Parametern im Jahr 2010**

Parameter	Fehlbestimmungen								
	RV I			RV II			RV IV		
	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]
Aluminium	115	15	13,0						
Ammonium	140	13	9,3						
Eisen	127	21	16,5						
Färbung	135	15	11,1						
Kupfer	111	7	6,3						
Leitfähigkeit	162	24	14,8						
Mangan	121	19	15,7						
Nitrat	135	6	4,4						
Nitrit	136	11	8,1						
Oxidierbarkeit	109	8	7,3						
pH-Wert	163	14	8,6						
Trübung	139	11	7,9						
TOC	68	7	10,3						

**Limitierung der Standardabweichung**

Bei der Bestimmung bestimmter Parameter kann es zu sehr hohen Standardabweichungen kommen, die analytisch und fachlich in der Trinkwasseranalytik nicht mehr zu vertreten sind. Bei der Bestimmung von analytisch „einfachen“ Parametern hingegen (z. B. Nitrit) treten meist sehr niedrige Standardabweichungen auf, die analytisch und fachlich in der Trinkwasseranalytik nicht erforderlich scheinen. Im Zuge einer Harmonisierung zwischen den Ausrichtern der Ringversuche einigten diese sich ab dem Jahr 2008 auf eine Obergrenze von 25% und eine Untergrenze von 5% als eine Möglichkeit zur Limitierung der Standardabweichung für bestimmte chemische Parameter. Bei den Parametern pH-Wert und Leitfähigkeit der chemischen Ringversuche des NLGA wird die Limitierung der Standardabweichung ab dem Jahr 2010 nicht mehr angewendet.

Mit freundlichem Gruß

gez.

Dr. E.A. Heinemeyer (Dipl. Biol.)

Dr. S. Gebhardt (Dipl. Umweltwiss.)