

## Auswertung Trinkwasserringversuch II-2010

### 1.) Allgemeine Hinweise

In der Anlage senden wir Ihnen die Ergebnisse des nun abgeschlossenen Trinkwasserringversuchs II-2010 zu. Die Proben wurden am Montag den 12.04.2010 mit einem Paketlieferdienst (TNT) versandt. An diesem Ringversuch haben sich 472 Labore beteiligt (Tab. 1).

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

	RV I	RV II	RV III	RV IV
Chemische Parameter	166	150		
<i>E. coli</i> & coliforme Bakterien	454	385		
Enterokokken	415	346		
Koloniezahlen (altes Verfahren)	330	278		
Koloniezahlen (DIN Verfahren)	200	159		
<i>Clostridium perfringens</i>	---	324		
<i>Legionella (pneumophila)</i>	351	---		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	396	---		
Badegewässerringversuch	---	152		
<b>Gesamtanzahl-Labore</b>	<b>523</b>	<b>472</b>		

Die Proben erreichten in 97 % der Fälle innerhalb von 24 Stunden ihr Ziel (Tab. 2). Die Probeneingangstemperaturen waren nicht zu beanstanden (siehe Qualitätssicherung).

**Tabelle 2: Probenlaufzeiten**

Versanddauer	24 Stunden	48 Stunden	> 48 Stunden	ohne Angabe
Anzahl Labore	457	13	0	2

Ihre Ergebnisse finden Sie in den Grafiken sowie den Z(u)-Score Tabellen (\*.pdf - Dateien auf der CD) und auf dem Ergebnisblatt (Anlage 1). 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.

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

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 2004/2005 auf ihre Anwendbarkeit auch für die mikrobiologischen Ringversuche geprüft worden und werden Ihnen 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 werde alle zulässigen Verfahren sowohl gemeinsam als auch getrennt ausgewertet, sofern dies möglich ist. In der Regel wird die gemeinsame Auswertung für das Zertifikat herangezogen. 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 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, dass Sie die Methode ggf. doch beherrschen.

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 die  $|Z(u)\text{-Scores}| \leq 2$  für die Grenzen des Sollbereichs herangezogen. Dieses Verfahren wird auch auf die Parameter für die EU-Badegewässeruntersuchung angewendet (RVII). 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.

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

### **.3.) Qualitätssicherung**

1) Zu jedem Parameter und jedem Niveau (Gruppe) werden eine ganze Reihe von Rückstellproben parallel zu den Teilnehmerproben abgefüllt und bei 4°C gelagert. Es folgen Analysen in unserem Ringversuchslabor zu verschiedenen Zwecken.

a) Nach Aussendung des Ringversuches werden täglich während der gesamten ersten Woche von jedem Parameter und Niveau Messungen durchgeführt, um die Stabilität der Proben unter optimalen Bedingungen zu kontrollieren. Es wurden keine Unregelmäßigkeiten festgestellt.

b) Zur Prüfung der Normalverteilung der Bakterien in den Proben werden am Tag nach der Aussendung, an dem bei Ihnen in der Regel die Versuche angesetzt werden, von jedem Parameter und Niveau 20 Parallelmessungen in unserem Ringversuchslabor durchgeführt und in Kontrollkarten dargestellt: *Diagramme Rück-*

*stellproben*. Die Ergebnisse wurden mittels Shapiro-Wilks-Test auf Normalverteilung geprüft. Es wurden keine Ausreißer festgestellt.

- 2) Die Einhaltung der notwendigen niedrigen Transporttemperaturen wird anhand der von den Teilnehmern dokumentierten Eingangstemperaturen überprüft: *Diagramme-Qualitätskontrolle*. Die Kühlakkus, die mit den Paketen mitgeschickt werden, werden unmittelbar vor dem Verschließen in die Pakete gelegt.

Die Temperaturen variierten in einem relativ engen Bereich von ca.  $\sim 0^{\circ}\text{C}$  bis  $\sim 10^{\circ}\text{C}$  bei der Probenankunft, wobei der überwiegende Anteil der Proben Temperaturen unter  $6^{\circ}\text{C}$  aufwies. Bitte messen Sie auch weiterhin die Temperaturen für diese Kontrolle unmittelbar nach dem Öffnen der Pakete in der hierfür vorgesehenen beigefügten Wasserprobe.

- 3) Es wird geprüft, ob es eine Korrelationen zwischen den Teilnehmerergebnissen und den Eingangstemperaturen gibt. Solche Korrelationen wurden nicht gefunden: *Diagramme-Qualitätskontrolle*.

#### 4) Zusammensetzung der Proben:

Die Messungen der 20 Rückstellproben aller Gruppen im Ringversuchslabor ergaben die im Folgenden angegebenen Zusammensetzungen. Zur Berechnung der Sollbereiche wurden jedoch ausschließlich die Teilnehmerwerte herangezogen.

#### Koloniezahlen bei $22^{\circ}\text{C}$ und $36^{\circ}\text{C}$ (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* sowie *Pseudomonas aeruginosa* eingesetzt. Die Proben waren folgendermaßen zusammengesetzt:

- Gruppe A) etwa 58 KBE/ml (*E. coli*, *S. marcescens* und *P. aeruginosa*)  
 Gruppe B) etwa 36 KBE/ml (*E. coli*, *S. marcescens* und *P. aeruginosa*)

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

In den Z(u)-Score Tabellen finden Sie für diesen Parameter für jede Gruppe methodenspezifische Auswertungen sowie eine Gesamtauswertung. Für das Zertifikat wird nur die Gesamtauswertung beider Verfahren herangezogen.

In diesem Ringversuch wurde für den Nachweis von *E. coli*/coliforme Bakterien in 100 ml *E. coli* sowie *Klebsiella pneumoniae* eingesetzt. Die Proben waren folgendermaßen zusammengesetzt:

- Gruppe A) Coliforme Bakterien ca. 29 KBE, davon 29 KBE *E. coli*.  
 Gruppe A enthielt somit als coliforme Bakterien *E. coli*  
 Gruppe B) Coliforme Bakterien ca. 30 KBE, davon 24 KBE *E. coli*.  
 Gruppe B enthielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*.

- Gruppe C) Coliforme Bakterien ca. 18 KBE, davon 0 KBE *E. coli*.  
Gruppe C enthielt somit als coliforme Bakterien *K. pneumoniae*.
- Gruppe D) Coliforme Bakterien ca. 24 KBE, davon 12 KBE *E. coli*.  
Gruppe D enthielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*.

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

In diesem Ringversuch wurde für den Nachweis von Enterokokken *E. faecalis* eingesetzt. Die Proben für Enterokokken waren folgendermaßen zusammengesetzt:

- Gruppe A) Enterokokken ca. 28 KBE / 100 ml  
Gruppe B) Enterokokken ca. 56 KBE / 100 ml  
Gruppe C) Enterokokken ca. 61 KBE / 100 ml

***P. aeruginosa* (DIN EN ISO 16266): Kein Parameter im RV II - 2010**

**Legionellen (BgBl.11-2000,S.911ff): Kein Parameter im RV II - 2010**

***Clostridium perfringens* (TrinkwV 2001, Anl.5 Nr.1)**

Die Proben für *Clostridium perfringens* waren folgendermaßen zusammengesetzt:

- Gruppe A) *Clostridium perfringens* ca. 34 KBE / 100 ml  
Gruppe B) *Clostridium perfringens* ca. 29 KBE / 100 ml  
Gruppe C) *Clostridium perfringens* ca. 15 KBE / 100 ml

**EU-Badegewässer *E. coli* (DIN EN ISO 9308-3)**

Die Proben für EU-Badegewässer *E. coli* waren folgendermaßen zusammengesetzt:

- Gruppe A) *E. coli* ca. 539 KBE / 100 ml  
Gruppe B) *E. coli* ca. 138 KBE / 100 ml

**EU-Badegewässer Intestinale Enterokokken**

Bei den Proben für den Nachweis von Enterokokken für die EU-Badegewässeruntersuchung handelte es sich wie bereits in früheren Ringversuchen um Meerwasserproben. Versehentlich fehlte dieser für das MPN-Verfahren wichtige Hinweis in den Begleitpapieren. Wir haben daraufhin kurzfristig per eMail, Fax oder Telefon alle Teilnehmer informiert und bitten, den dadurch eventuell aufgetretenen Mehraufwand zu entschuldigen. Bei der Auswertung sind in keiner der Gruppen besondere Auffälligkeiten aufgetreten.

In diesem Ringversuch wurde für den Nachweis von EU Badegewässer Enterokokken *E. hirae* eingesetzt. Die Proben waren folgendermaßen zusammengesetzt:

**DIN EN ISO 7899-1**

- Gruppe A) Enterokokken ca. 439 KBE / 100 ml  
Gruppe B) Enterokokken ca. 714 KBE / 100 ml

## DIN EN ISO 7899-2

Gruppe A) Enterokokken ca. 511 KBE / 100 ml

Gruppe B) Enterokokken ca. 772 KBE / 100 ml

## 5.) Messungen außerhalb der Sollbereiche

Tabelle 3: Messungen außerhalb der Sollbereiche; mikrobiologische Parameter 2010

Parameter (Methode)	Fehlbestimmungen											
	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 (TVO 1990)	660	33	5,0	<b>556</b>	<b>28</b>	<b>5,0</b>						
Koloniezahlen (ISO 6222)	399	25	6,3	<b>318</b>	<b>25</b>	<b>7,9</b>						
<i>E. coli</i>	454	10	2,2	<b>383</b>	<b>18</b>	<b>4,7</b>						
coliforme Bakterien	454	11	2,4	<b>381</b>	<b>14</b>	<b>3,7</b>						
Enterokokken	415	17	4,1	<b>344</b>	<b>27</b>	<b>7,9</b>						
Legionellen	351	17	4,8	---	---	---						
<i>P. aeruginosa</i>	396	24	6,1	---	---	---						
<i>C. perfringens</i>	---	---	---	<b>317</b>	<b>28</b>	<b>8,8</b>						
EU-Badegewässer												
<i>E. coli</i> (ISO 9308-3)	---	---	---	<b>143</b>	<b>12</b>	<b>8,4</b>						
Enterokokken (ISO 7899-1)	---	---	---	<b>87</b>	<b>4</b>	<b>4,6</b>						
Enterokokken (ISO 7899-2)	---	---	---	<b>90</b>	<b>4</b>	<b>4,4</b>						

--- nicht angeboten

## 6.) Auswertung - Chemie

Die Auswertung der Daten für die chemischen Parameter erfolgte nach DIN 38402-A45 „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  $|Z(u)| \leq 2$  festgelegt.

**Tabelle 4: Messungen außerhalb der Sollbereiche; chemische Parameter 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	102	8	7,8			
Ammonium	140	13	9,3	122	12	9,8			
Eisen	127	21	16,5	113	14	12,4			
Färbung	135	15	11,1	120	14	11,7			
Kupfer	111	7	6,3	100	10	10,0			
Leitfähigkeit	162	24	14,8	145	21	14,5			
Mangan	121	19	15,7	105	10	9,5			
Nitrat	135	6	4,4	119	6	5,0			
Nitrit	136	11	8,1	123	13	10,6			
Oxidierbarkeit	109	8	7,3	106	13	12,3			
PH-Wert	163	14	8,6	145	17	11,7			
Trübung	139	11	7,9	122	9	7,4			
TOC	68	7	10,3	56	6	10,7			

### **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 wurden ab dem Jahr 2008 zur Limitierung der Standardabweichung eine Obergrenze von 25% und eine Untergrenze von 5% für die chemischen Parameter festgesetzt.

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. K. Luden (Dipl. Biol.)