

Allgemeine Hinweise

Hiermit stellen wir Ihnen die Ergebnisse des nun abgeschlossenen Trinkwasserringversuchs IV-2010 zur Verfügung. Die Proben wurden am Montag den 20.09.2010 mit einem Paketlieferdienst (TNT) versandt. An diesem Ringversuch haben sich 424 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	---	162
<i>E. coli</i> & Coliforme Bakterien	454	385	295	327
Enterokokken	415	346	249	288
Koloniezahlen (altes Verfahren)	330	278	203	229
Koloniezahlen (DIN Verfahren)	200	159	123	144
<i>Clostridium perfringens</i>	---	324	235	---
Legionellen	351	---	241	---
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	396	---	---	283
Badegewässerringversuch	---	152	---	---
Bakteriophagen	---	---	---	26
Gesamtanzahl-Labore	523	472	393	424

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	409	11	0	4

Ihre Ergebnisse finden Sie in den Grafiken sowie den Z(u)-Score Tabellen 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 Code-nummer 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.

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. Auf Beschluss der Lenkungsgruppe Niedersachsen/Nordrhein-Westfalen und in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt werden seit Beginn des Jah-

res 2005 zum Bestehen der mikrobiologischen Ringversuche die $|Z(u)\text{-Scores}| \leq 2$ für die Grenzen des Sollbereichs herangezogen. Die Verwendbarkeit dieser Berechnung wird von uns weiterhin geprüft und wir müssen uns Abweichungen von diesem Verfahren vorbehalten.

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.

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.

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 Rückstellproben*. 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°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*.

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°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*, *Klebsiella pneumoniae* und *Serratia marcescens* eingesetzt. Die Proben waren folgendermaßen zusammengesetzt:

- Gruppe A) etwa 46 KBE/ml (*E. coli*, *Serratia marcescens*)
 Gruppe B) etwa 26 KBE/ml (*Klebsiella pneumoniae*, *Serratia marcescens*)

***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. Als Begleitflora enthielten die Proben *Pseudomonas aeruginosa*. Die Proben waren folgendermaßen zusammengesetzt:

- Gruppe A) Coliforme Bakterien ca. 29 KBE, davon 25 KBE *E. coli*.
 Gruppe A enthielt also als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*
 Gruppe B) Coliforme Bakterien ca. 18 KBE, davon 0 KBE *E. coli*.
 Gruppe B enthielt somit als coliforme Bakterien *K. pneumoniae*
 Gruppe C) Coliforme Bakterien ca. 43 KBE, davon 43 KBE *E. coli*.
 Gruppe C enthielt somit als coliforme Bakterien *E. coli*

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. 40 KBE / 100 ml

Gruppe B) Enterokokken ca. 17 KBE / 100 ml

Gruppe C) Enterokokken ca. 63 KBE / 100 ml

P. aeruginosa (DIN EN ISO 16266)

Die Proben für *P. aeruginosa* waren folgendermaßen zusammengesetzt:

Gruppe A) *P. aeruginosa* ca. 34 KBE / 100 ml

Gruppe B) *P. aeruginosa* ca. 23 KBE / 100 ml

Gruppe C) *P. aeruginosa* ca. 14 KBE / 100 ml

Bakteriophagen (DIN EN ISO 10705-2)

Die Proben für *Bakteriophagen* waren folgendermaßen zusammengesetzt:

Gruppe A) *Bakteriophage* Φ X 174 ca. 22 KBE/ml

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 [%]
<i>Koloniezahlen</i> (TVO 1990)	660	33	5,0	556	28	5,0	406	17	4,2	458	18	3,9
<i>Koloniezahlen</i> (ISO 6222)	399	25	6,3	318	25	7,9	246	12	4,9	289	12	4,2
<i>E. coli</i>	454	10	2,2	383	18	4,7	277	17	6,1	326	21	6,4
<i>coliforme Bakterien</i>	454	11	2,4	381	14	3,7	275	16	5,8	327	16	4,9
<i>Enterokokken</i>	415	17	4,1	344	27	7,9	240	9	3,8	288	14	4,9
<i>Legionellen</i>	351	17	4,8	---	---	---	241	14	5,8	---	---	---
<i>P. aeruginosa</i>	396	24	6,1	---	---	---	---	---	---	283	5	1,8
<i>C. perfringens</i>	---	---	---	317	28	8,8	227	18	7,9	---	---	---
<i>Bakteriophagen</i>	---	---	---	---	---	---	---	---	---	26	3	11,5
EU-Badegewässer												
<i>E. coli</i> (ISO 9308-3)	---	---	---	143	12	8,4	---	---	---	---	---	---
<i>Enterokokken</i> (ISO 7899-1)	---	---	---	87	4	4,6	---	---	---	---	---	---
<i>Enterokokken</i> (ISO 7899-2)	---	---	---	90	4	4,4	---	---	---	---	---	---

--- nicht angeboten

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 [%]
<i>Aluminium</i>	115	15	13,0	102	8	7,8	109	10	9,2
<i>Ammonium</i>	140	13	9,3	122	12	9,8	130	8	6,2
<i>Eisen</i>	127	21	16,5	113	14	12,4	122	11	9,0
<i>Färbung</i>	135	15	11,1	120	14	11,7	122	16	13,1
<i>Kupfer</i>	111	7	6,3	100	10	10,0	106	5	4,7
<i>Leitfähigkeit</i>	162	24	14,8	145	21	14,5	152	20	13,2
<i>Mangan</i>	121	19	15,7	105	10	9,5	116	16	13,8
<i>Nitrat</i>	135	6	4,4	119	6	5,0	123	4	3,3
<i>Nitrit</i>	136	11	8,1	123	13	10,6	129	12	9,3
<i>Oxidierbarkeit</i>	109	8	7,3	106	13	12,3	108	7	6,5
<i>PH-Wert</i>	163	14	8,6	145	17	11,7	151	11	7,3
<i>Trübung</i>	139	11	7,9	122	9	7,4	124	8	6,5
<i>TOC</i>	68	7	10,3	56	6	10,7	60	3	5,0

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 freundlichen Grüßen



gez. Dr. K. Luden (Dipl. Biol.)