

Trinkwasserringversuch 2-2013

- Abschlussbericht -

E. coli, coliforme Bakterien

Koloniezahlen bei 22 °C und 36 °C, Enterokokken,

Clostridium perfringens, EU Badegewässer

sowie

**Aluminium, Ammonium, Eisen, Färbung, Kupfer, Leitfähigkeit,
Mangan, Nitrat, Nitrit, Oxidierbarkeit, pH-Wert, Trübung, TOC**

Gemäß den Empfehlungen des Umweltbundesamtes bzw. DIN:

Mikrobiologie: Bundesgesundheitsblatt 2002, Bd. 45, S. 905

Chemie: Bundesgesundheitsblatt 2003, Bd. 46, S. 1094

und unter Berücksichtigung der DIN 38402-45



Organisiert und durchgeführt durch:
Niedersächsisches Landesgesundheitsamt
Standort Aurich
Lüchtenburger Weg 24
26603 Aurich



**Im Auftrage des Niedersächsischen Ministeriums für
Soziales, Frauen, Familie, Gesundheit und Integration**

Postfach 141, 30001 Hannover

Verantwortlich:

Programmkoordinator und wissenschaftlicher Leiter:

Dr. rer. nat. Dipl. Biol. Ernst-August Heinemeyer

Stellvertreter:

Dr. rer. nat. Dipl. Umweltwiss. Sven Gebhardt (Chemie)

Unter Mitarbeit von:

Dipl. Ing. Usha Hafermann, Biotechnologie

MTA Grete Höfes

Niedersächsisches Landesgesundheitsamt

- Standort Aurich -

Lüchtenburger Weg 24

26603 Aurich

Tel.: 04941 – 9171-0

FAX: 04941 – 9171-10

E-Mail: ringversuch.aurich@nlga.niedersachsen.de

Unteraufträge:

Unteraufträge wurden nicht vergeben!

Der Transport erfolgte durch Firma TNT.

Ausgabedatum: 27. Mai 2013 (Endbericht)

Freigegeben: Dr. E.A. Heinemeyer

Inhaltsverzeichnis:

1	ALLGEMEINE HINWEISE	4
1.1	Auswerteverfahren (Mikrobiologie und Chemie).....	5
1.1.1	Hinweis zu den z- bzw. z(u)-Scores bei den mikrobiologischen Proben.....	5
1.1.2	Limitierung der Standardabweichung bei den chemischen Parametern	6
2	PROBENLAUFZEITEN UND TEILNEHMERANZAHL.....	7
3	MIKROBIOLOGISCHER TEIL	8
3.1	Zusammensetzung der mikrobiologischen Proben und Untersuchungsverfahren	8
3.2	Übersicht über Messungen außerhalb der Sollbereiche.....	11
3.3	Qualitätssicherung im RV Labor	12
4	CHEMISCHER TEIL.....	13
4.1	Zusammensetzung der chemischen Proben.....	13
4.2	Qualitätssicherung	13
4.3	Angabe der Messunsicherheit	13
4.4	Übersicht über Messungen außerhalb der Sollbereiche.....	15
5	ERGEBNISTABELLEN.....	16

1 Allgemeine Hinweise

Gemäß TrinkwV 2001 §15 (4) müssen sich Untersuchungsstellen mindestens einmal pro Jahr erfolgreich an Qualitätssicherungsprogrammen beteiligen. Diese Anforderungen wurden durch Empfehlungen des Umweltbundesamtes konkretisiert:

Mikrobiologische Ringversuche: Bundesgesundheitsblatt 2002, Bd. 45, S. 905

Chemische Ringversuche: Bundesgesundheitsblatt 2003, Bd. 46, S. 1094

Die Art und Weise der Durchführung des chemischen Teils richtet nach DIN 38402-45. Der mikrobiologische Ringversuch orientiert sich ebenfalls an dieser Norm, wobei ggf. eine Abweichung von den Auswertemethoden vorbehalten bleibt, da bei den mikrobiologischen Proben nicht immer sicher angenommen werden kann, dass diese stetig messbar sind.

Die Durchführung und Auswertung der Ringversuche ist auch Gegenstand regelmäßiger Konsultationen in einem gemeinsamen **Lenkungsgremium** mit Nordrhein-Westfalen bestehend aus Vertretern zuständiger Behörden, Teilnehmer-Laboren und Ringversuchsausrichtern und ggf. weiterer Berater.

Bitte beachten Sie unsere *Rahmenbedingungen*, die Sie unter folgender Internet-Adresse finden können:

<http://www.nlga.niedersachsen.de>

Pfad: Umwelt und Gesundheit → Wasser → Ringversuche

Auf dieser Seite finden Sie auch eine aktualisierte Beschreibung des Ringversuchssystems des Niedersächsischen Landesgesundheitsamtes:

„Allgemeine Hinweise zu Ringversuchen und Preise“, die als pdf-Datei heruntergeladen werden kann.

Beachten Sie bitte Hinweise besonders zu den Themen:

- **Legionellen, Auswertung und Angabe der Ergebnisse**
- **Den Eingabemöglichkeiten zur Koloniezahl**
- **Die Verwendung von < und > - Zeichen, bzw. deren Auswirkung auf die Auswertung**
- **Ausschluss von Teilnehmern aufgrund formaler Fehler u.a.**

1.1 Auswerteverfahren (Mikrobiologie und Chemie)

Die Auswertung der mikrobiologischen und chemischen Ergebnisse erfolgte nach DIN 38402-45 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“.

Zur Ermittlung der Vorgabewerte (Sollwerte) und der Standardabweichung werden ausschließlich die Ergebnisse der Teilnehmer herangezogen. Eine Berücksichtigung etwaiger Einwaagen findet nicht statt.

Als Verfahren der robusten Statistik wurden das Schätzverfahren nach Hampel und die Q-Methode verwendet. Als Sollwert \bar{X} dient der nach dem Hampel-Schätzverfahren ermittelte Mittelwert. Die mit der Q-Methode berechneten Vergleichsstandardabweichungen s_R werden in den Fällen, in denen keine Limitierung der Standardabweichung vorgenommen wird, als Sollstandardabweichungen s_{soll} festgelegt. Anhand der Sollstandardabweichung werden die Ausschlussgrenzen festgelegt, die zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen werden. Die Berechnung der z-Scores für jeden Messwert erfolgte aus Sollwert und Sollstandardabweichung entsprechend folgender Formel:

$$z - score = \frac{x - \bar{X}}{s_{soll}}$$

x ... Ergebnis Teilnehmer

\bar{X} ... Sollwert (Mittelwert nach Hampel)

s_{soll} ... Sollstandardabweichung

Für die Festlegung der Ausschlussgrenzen wurden entsprechend der Empfehlung des Umweltbundesamtes die z(u)-Scores herangezogen. Die z-Scores wurden mit einem Faktor k zu z(u)-Scores modifiziert, um eine Schiefe der statistischen Verteilung zu berücksichtigen.

Als Toleranzbereich wurde $|z(u)\text{-Score}| \leq 2$ festgelegt.

1.1.1 Hinweis zu den z- bzw. z(u)-Scores bei den mikrobiologischen Proben

Die vorgenannte Berechnungsmethodik der Sollwerte und Toleranzen kommt aus der Chemie (A-45) und gilt zunächst für Inhaltsstoffe, die stetig messbar sind. Diese Berechnungsarten sind von uns in den Jahren 2004/5 auf ihre Anwendbarkeit auch für die mikrobiologischen Ringversuche geprüft worden.

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 untere Grenze und für die obere Grenze des Sollbereichs herangezogen. Mittlerweile werden alle mikrobiologischen Parameter entsprechend bewertet. 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 werden die nach TrinkwV 2001 zulässigen und gleichwertigen Verfahren gemeinsam und getrennt ausgewertet. **Die gemeinsame Auswertung bei 1.) E. coli / Coliforme Bakterien (DIN 9308-1/Colilert) und 2.) Enterokokken (DIN 7899-2 /Chromokult) wird 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 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 gegenüber der Akkreditierung 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. **Es kann auch sein, dass Angaben mit „>“ oder „<“ Zeichen erforderlich sind. Das war auch in der Vergangenheit so. Solche Ergebnisse können zwar mathematisch nicht ausgewertet werden, können aber durchaus korrekt sein.**

1.1.2 Limitierung der Standardabweichung bei den chemischen Parametern

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. Ausgenommen davon ist der Parameter el. Leitfähigkeit, bei denen eine untere Limitierung von 1% festgesetzt ist. Beim Parameter pH-Wert findet ab 2013 keine Limitierung mehr statt.

Im Ringversuch 2-2013 wurde bei folgenden Parametern die Limitierung auf die untere Grenze angewendet:

Kupfer (Gruppe C),
Eisen (Gruppe C),
Nitrat (Gruppen A und C),
Nitrit (Gruppe B),
TOC (Gruppe C)

2 Probenlaufzeiten und Teilnehmeranzahl

Die Proben wurden in Aurich am Montag, dem 15.04.2013 mit einem Paketlieferdienst (TNT) versendet. An diesem Ringversuch haben sich 489 Labore beteiligt (**Tab. 1**). Die Ergebnisse waren bis zum 02.05.2013 abzugeben. 486 Teilnehmer gaben ihre Ergebnisse fristgerecht ab.

Die Temperaturen der Proben bei der Ankunft in ihrem Labor finden Sie in der Grafikdatei: *Diagramme-Qualitätskontrolle*. Die Kühltasche, 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. ~ 2°C bis ~10°C bei der Probenankunft, wobei der überwiegende Anteil der Proben Temperaturen unter 6 °C aufwies. Einzelne Temperaturmessungen weichen hiervon ab, einige im Bereich um 18 °C. Bitte messen Sie die Temperaturen für diese Kontrolle **unmittelbar** nach dem Öffnen der Pakete in der hierfür vorgesehenen beigefügten Wasserprobe. Bei den Ergebnissen sind negative Einflüsse durch die Eingangs-Temperaturen nicht erkennbar.

Tabelle 1: Teilnehmer an den Ringversuchen 1 – 4 2013

	RV 1	RV 2	RV 3	RV 4
Chemische Parameter	199	195	---	
<i>E. coli</i> & coliforme Bakterien	551	478		
Enterokokken	453	394		
Enterolert	43	---		---
Koloniezahlen	523	449		
<i>Clostridium perfringens</i>	---	356		---
<i>Legionella (pneumophila)</i>	431	----		---
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	441	----	---	
E. coli (EU-Badegewässer)	---	152	---	---
Enterokokken (EU-Badegew.)	---	151	---	---
Gesamtanzahl-Labore	533	489		

Tabelle 2: Probenlaufzeiten

Versanddauer	24 Stunden	48 Stunden	> 48 Stunden	ohne Angabe
Anzahl Pakete	553	16	0	0

3 Mikrobiologischer Teil

3.1 Zusammensetzung der mikrobiologischen Proben und Untersuchungsverfahren

Bei den mikrobiologischen Ringversuchen sind grundsätzlich die Verfahren nach TrinkwV 2001 i.d.F. 2012 Anlage 5, bzw. die vom Umweltbundesamt zugelassenen alternativen Verfahren zu verwenden. Nur wenn diese Verfahren korrekt angewendet werden ist eine statistische Berechnung der Sollwerte möglich.

Koloniezahlen bei 22 °C und 36 °C (DIN EN ISO 6222, TrinkwV 2001/2012)

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

In diesem Ringversuch wurde zur Koloniezahlbestimmung *E.coli* + *Serratia spec.* in Gruppe A und in Gruppe B eingesetzt. Die Proben waren folgendermaßen zusammengesetzt (Messung an je 20 Rückstellproben im Ringversuchslabor). Die aus den Teilnehmerwerten ermittelten Sollwerte finden Sie in der pdf - Datei Soll- und Toleranzwerte:

Gruppe A) 22°C etwa 76 KBE/ml und 36°C etwa 34 KBE/ml

Gruppe B) 22°C etwa 32 KBE/ml und 36°C etwa 13 KBE/ml

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

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

Gruppe A) Coliforme Bakterien ca. 28 KBE, davon 0 KBE *E. coli*.
Gruppe A erhielt somit als coliforme Bakterien *K. pneumoniae*

Gruppe B) Coliforme Bakterien ca. 31 KBE, davon 10 KBE *E. coli*.
Gruppe B erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*

Gruppe C) Coliforme Bakterien ca. 28 KBE, davon 19 KBE *E. coli*.
Gruppe C erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*.

Gruppe D) Coliforme Bakterien ca. 27 KBE, davon 27 KBE *E. coli*.
Gruppe D erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli*

Die Norm DIN EN ISO 9308-1 beschreibt die Bestimmung beider Parameter: *E. coli* und coliforme Bakterien in einem Untersuchungsgang. Die Anzahl der coliformen Bakterien umfasst dabei die Gesamtheit aus *E. coli* und denjenigen Coliformen Bakterien, die nicht *E. coli* sind. *E. coli* liefert damit a) ein eigenständiges Ergebnis und ist b) als Teil der coliformen mit anzugeben. Somit kann die Anzahl *E. coli* nie größer sein, als die Gesamtzahl der coliformen Bakterien. Bei einer Angabe [n] *E. coli* > [n] coliforme Bakterien liegt so-

mit ein grundsätzliches Anwendungsproblem der Norm vor und beide Parameter müssen als „nicht erfolgreich teilgenommen“ bewertet werden.

Enterokokken (DIN EN ISO 7899-2)

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

Gruppe A)	Enterokokken ca.	69 KBE / 100 ml
Gruppe B)	Enterokokken ca.	57 KBE / 100 ml
Gruppe C)	Enterokokken ca.	41 KBE / 100 ml
Gruppe D)	Enterokokken ca.	23 KBE / 100 ml

Enterokokken (Enterolert DW)

Enterolert DW war kein Parameter im Ringversuch 2-2013

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

P. aeruginosa war kein Parameter im Ringversuch 2-2013

Legionellen (ISO 11731 und ISO 11731 Teil 2):

Legionella war kein Parameter im Ringversuch 2-2013

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

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

Gruppe A)	<i>Clostridium perfringens</i> ca.	13 KBE / 100 ml
Gruppe B)	<i>Clostridium perfringens</i> ca.	18 KBE / 100 ml
Gruppe C)	<i>Clostridium perfringens</i> ca.	27 KBE / 100 ml

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

Die Proben für E. coli EU Badegewässer waren folgendermaßen zusammengesetzt (Messung an je 20 Rückstellproben im Ringversuchslabor):

Gruppe A) E. coli ca. 254 KBE / 100 ml

Gruppe B) E. coli ca. 518 KBE / 100 ml

EU Badegewässer Enterokokken (DIN EN ISO 7899-1) :

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

Gruppe A) Enterokokken ca. 399 KBE / 100 ml

Gruppe B) Enterokokken ca. 169 KBE / 100 ml

EU Badegewässer Enterokokken (DIN EN ISO 7899-2) :

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

Gruppe A) Enterokokken ca. 468 KBE / 100 ml

Gruppe B) Enterokokken ca. 220 KBE / 100 ml

Badegewässerproben können deutlich höhere Bakterienkonzentrationen enthalten als Trinkwasserproben. Gem. der Badegewässerrichtlinie werden von der Europ. Union die gemessenen Werte zur Einstufung der Badegewässer herangezogen. In den meisten deutschen Bundesländern gibt es darüber hinaus noch zwei Werte, bei deren Überschreitung Badeverbote verhängt werden (können). Für Enterokokken liegt dieser Wert bei 700 EK/100 ml und für E. coli bei 1800 / 100 ml. Daher werden hier andere Verfahren angewendet als im Trinkwasserbereich oder diese müssen modifiziert werden. Zugelassen sind die im Folgenden erwähnten Normen:

Die beiden Normen DIN EN ISO 9308-3 (MPN Verfahren E. coli) und DIN EN ISO 7899-1 (MPN Verfahren Enterokokken) decken diese Anforderungen ab:

Die 1:2 Verdünnung ergibt einen Wertebereich von $<10 - >4564$ / 100 ml.

Die Kombination der 1:2 (64 Nöpfchen) mit der 1:20 (32 Nöpfchen) Verdünnung ergibt einen Wertebereich von $<15 - >34660$ / 100 ml.

Mit der Membranfiltration DIN EN ISO 7899-2 für Enterokokken lassen sich diese Bereiche nur durch Verdünnung der Probe erreichen. Auf einem Filter ist der Wertebereich nach ISO 8199 auf 200 Kolonien/Filter beschränkt. Um die o.g. Anforderungen der Werte für ein ggf. zu verhängendes Badeverbot zu erfüllen reicht es somit nicht, nur 100 ml zu filtrieren. Der damit maximal messbare Wert von 200 EK/100 ml (ab diesem Wert ist >200 EK/100 ml anzugeben) lässt keine ausreichende Bewertung einer Badegewässerprobe zu.

In aller Regel werden daher bei Badegewässer-Ringversuchsproben – bis auf Weiteres – die Dotierungen beim Parameter *E. coli* auf einen Wertebereich von <10 - ~ 4564 / 100 ml und beim Parameter Enterokokken auf einen Wertebereich von <10 - ~ 2000 / 100 ml (!) beschränkt.

Wenn vom Teilnehmer andere als die vorgenannten Verfahren verwendet werden (sonstige Verfahren) wird das Zertifikat und die Anlage 1 mit einem Hinweis versehen, dass das Verfahren für Badegewässeruntersuchungen nicht zugelassen ist.

3.2 Übersicht über Messungen außerhalb der Sollbereiche

Tab. 4: Messungen außerhalb der Sollbereiche bei mikrob. Parametern im Jahr 2013

Parameter	Fehlbestimmungen in [%]											
	RV 1			RV 2			RV 3			RV 4		
	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]
Koloniezahlen alte Fassung	714	32	4,5	661	63	9,5						
Koloniezahlen ISO 6222	461	25	5,4	377	34	9,0						
<i>E. coli</i>	541	15	2,8	473	19	4,0						
Coliforme Bakterien	541	19	3,5	473	16	3,4						
Enterokokken	447	33	7,4	392	20	5,1						
Enterokokken Enterolert	37	1	2,7	---	---	---						
Legionellen	426	24	5,6	---	---	---						
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	435	17	3,9	---	---	---						
<i>Clostridium perfringens</i>	---	---	---	350	17	4,9						
EU-Badegewässer <i>E. coli</i>	---	---	---	149	8	5,4						
EU-Badegewässer Enterokokken ISO 7899-1	---	---	---	91	4	4,4						
EU-Badegewässer Enterokokken ISO 7899-2	---	---	---	81	5	6,2						
Bakteriophage	---	---	---	---	---	---						

--- in diesem Ringversuch *nicht angeboten*

3.3 Qualitätssicherung im RV Labor

- 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 mikrobiologischen Parameter und Niveau 20 Parallelmessungen in unserem Ringversuchslabor durchgeführt und in Kontrollkarten dargestellt: *Diagramme Rückstellproben*. An diesen jeweils 20 Rückstellproben (Stichproben) wurde mittels Shapiro-Wilk-Test die Grundgesamtheit auf Normalverteilung geprüft. Der Test gab keine Hinweise auf nicht normal verteilte Bakterienpräparate.
- 2) Die Teilnehmerergebnisse werden untersucht, ob es durch den Transport zu ungewöhnlichen Temperaturen in den Proben kommt: *Diagramme-Qualitätskontrolle*. Die Temperaturen bewegen sich weitgehend im Bereich unter 10 °C.
- 3) Die Teilnehmerergebnisse werden darauf untersucht, ob Einflüsse in Folge der Eingangstemperaturen erkennbar sind. Negative Einflüsse durch Temperaturen oberhalb 10 °C wurden nicht gefunden: *Diagramme-Qualitätskontrolle*.
- 4) Homogenitäts- und Stabilitätsprüfungen (Daten hier nicht dargestellt)

Die Proben befinden sich vor der Abfüllung in Großbindeeinheiten von üblicherweise 20 Litern. Dieser werden bis zur Abfüllung über 3 Tage hinweg kontinuierlich unter Kühlung gerührt, wodurch die Bakterien zu einer möglichst homogenen Verteilung gebracht werden sollen.

A) Zur Prüfung der Homogenität der Präparation werden u. a. die Standardabweichung der 20er Rückstellteste mit der Vergleichsstandardabweichung der Teilnehmerergebnisse verglichen. Die selbstgesetzte Anforderung, dass die Standardabweichungen der Rückstellteste im RV-Labor < der Vergleichsstandardabweichungen der Teilnehmer beim entsprechenden Parameter und der jeweiligen Gruppe sein soll, wurde durchgehend erfüllt.

B) Die Ergebnisse der Teilnehmer wurden auf Abfüllhomogenität geprüft. Dazu wurden die Ergebnisse jeder Gruppe nach Abfüllreihenfolge sortiert und auf Trends oder regelmäßige Muster untersucht. Es zeigten sich keine Auffälligkeiten, die auf eine inhomogene Abfüllung hinwiesen.

C) Als Maß für eine ausreichende Stabilität der mikrobiologischen Proben kann herangezogen werden, dass der Medianwert der Teilnehmerergebnisse und der Medianwert der 20 Rückstellproben, die am selben Tag untersucht werden wie die überwiegende Zahl der Ringversuchsproben, um nicht mehr als eine Standardabweichung (1s) abweichen. Dieses aus Erfahrungswerten abgeleitete Kriterium wurde durchweg erfüllt.

- 5) Probleme

Von den Teilnehmern wurden 2 undichte Probenflaschen mitgeteilt, wobei einmal Ersatz geleistet werden musste. Versendet wurden insgesamt etwa 2799 Flaschen.

4 Chemischer Teil

4.1 Zusammensetzung der chemischen Proben

Die Herstellung der Proben für die Parameter Aluminium, Ammonium, Eisen, Färbung, Kupfer, Mangan, Nitrat, Nitrit und Trübung erfolgte durch Aufstockung von Trinkwasser mit Standardsubstanzen. Die Herstellung der Proben für die Parameter Oxidierbarkeit, TOC, pH-Wert und Leitfähigkeit erfolgte durch Aufstockung von Reinstwasser.

Für jeden Parameter wurden jeweils 3 Niveaus mit unterschiedlichen Konzentrationen (Gruppe A-C) angelegt. Jeder Teilnehmer bekam pro angemeldeten Parameter 1 Niveau zugesandt.

Die mit den Analyten aufgestockten Proben deckten trinkwasserrelevante Konzentrationsbereiche ab. Für die Bestimmung der chemischen Parameter konnten alle möglichen Analyseverfahren angewandt werden, insofern damit die in den Rahmenbedingungen genannten unteren Grenzen des Konzentrationsbereiches eingehalten wurden.

4.2 Qualitätssicherung

Die Präparation der Proben erfolgte durch sorgfältige Homogenisierung mittels Rührer. Zur Stabilisierung der Proben wurden diese gekühlt und im Fall der Metalle zusätzlich mit Salpetersäure angesäuert.

Für jeden Parameter und jedes Konzentrationsniveau wurde die Probenpräparation am Tag der Abfüllung anhand von 10 Rückstellproben auf Homogenität und 1-2 Tage nach Versendung der Proben auf Stabilität getestet (nach ISO 13528). Die Tests ergaben keine Hinweise auf eine nicht ausreichende Homogenität und Stabilität der Proben.

4.3 Angabe der Messunsicherheit

Seit 2011 haben die Teilnehmer die Möglichkeit, auf freiwilliger Basis zu dem jeweiligen Ergebniswert einen Wert für die Messunsicherheit anzugeben. Anzugeben ist hierbei die absolute erweiterte Messunsicherheit (Erweiterungsfaktor $k=2$).

Von den insgesamt 195 Laboren wurde von 37 (19,0%) die Möglichkeit zur Angabe der Messunsicherheit genutzt. Bei 344 (21,4 %) der insgesamt 1609 abgegebenen gültigen Ergebnisse für chemische Parameter wurde eine Messunsicherheit angegeben.

Labore, die im akkreditierten Bereich arbeiten, müssen über ein Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit besitzen. Im Rahmen des Ringversuchs kann das Labor dieses Verfahren praktizieren und auf Plausibilität überprüfen. Dazu erhalten alle Teilnehmer neben den üblichen $z(u)$ -scores auch sogenannte ζ -Scores (zeta-Scores).

Der ζ -Score wird wie folgt berechnet:

$$\zeta = \frac{x - \bar{X}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}}$$

x ... Ergebnis Teilnehmer

\bar{X} ... Sollwert (Mittelwert nach Hampel)

u_{lab} ... vom Teilnehmer angegebene Standardunsicherheit

u_{ref} ... Standardunsicherheit des Sollwertes

Dabei ist:

$$u_{ref} = 2 \times 1,25 \frac{s_R}{\sqrt{n}}$$

s_R ... Vergleichsstandardabweichung der Ergebnisse

n ... Anzahl der Teilnehmer

Interpretation des ζ -Scores

Der ζ -Score gehört ebenso wie der z-Score zu den nach ISO 13528 beschriebenen Leistungskennzahlen, anhand derer eine Bewertung der Ergebnisse des am Ringversuch teilnehmenden Labors möglich ist. Der ζ -Score wird im Rahmen dieses Ringversuchs nicht zur Leistungsbeurteilung (Bewertung) herangezogen, da dies auch nur möglich wäre, wenn der Sollwert nicht aus den Teilnehmerergebnissen (Hampel-Schätzer) bestimmt wurde. Er ist jedoch hervorragend geeignet, um die vom Labor angegebene Messunsicherheit in Kombination mit dem erreichten z(u)-Score auf Plausibilität zu prüfen. Dabei ist der ζ -Score von der Größenordnung wie der z(u)-score zu bewerten.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der durch die freiwillige Angabe der Messunsicherheit abgeleitete ζ -Score als Möglichkeit zu verstehen ist. Und zwar als Möglichkeit, die eigenen Ansprüche des Labors an die Messunsicherheit zu überprüfen. Diese Möglichkeit sollte gezielt genutzt werden.

- z(u)-Scores $<|2|$ bedeuten:

Die Anforderungen des Ringversuchs sind zufriedenstellend erfüllt.

- ζ -Scores $<|2|$ bedeuten:

Die eigenen Anforderungen an die Messunsicherheit sind zufriedenstellend erfüllt.

Dankbare Szenarien als Kombination:

Fall 1: $z(u)$ -Score $<|2|$, ζ -Score $<|2|$

→ zufriedenstellendes Ergebnis

Fall 2: $z(u)$ -Score $<|2|$, ζ -Score $>|2|$

→ Die Anforderung des Ringversuchs gilt als zufriedenstellend erfüllt. Die eigene Anforderung an die Messunsicherheit jedoch ist nicht zufriedenstellend. Die angegebene Unsicherheit ist für die tatsächliche Abweichung zu niedrig angegeben.

Fall 3: $z(u)$ -Score $>|2|$, ζ -Score $<|2|$

→ Entweder sind die Anforderungen des Ringversuchs strenger als die angegebene Unsicherheit,

oder,

der Sollwert ist zwar innerhalb der angegebenen Unsicherheit des Messwertes, aber die Unsicherheit ist zu hoch angegeben.

Fall 4: $z(u)$ -Score $>|2|$, ζ -Score $>|2|$

→ Eine sinnvolle Interpretation des ζ -Scores lässt sich hier nur schwer ableiten.

Im Fall 1 (und Fall 3) ist zu bedenken, dass durch Angabe einer unrealistisch hohen Messunsicherheit der ζ -Score „künstlich“ klein gehalten wird. Dann sollten der Anspruch des Labors und die Anforderung an die Messunsicherheit überprüft werden.

4.4 Übersicht über Messungen außerhalb der Sollbereiche

Tab. 5: Messungen außerhalb der Sollbereiche bei chemischen Parametern im Jahr 2013

Parameter	Fehlbestimmungen in [%]								
	RV 1			RV 2			RV 3		
	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]
Aluminium	105	9	8,6	102	11	10,8			
Ammonium	130	7	5,4	119	10	8,4			
Eisen	118	11	9,3	109	11	10,1			
Färbung	142	23	16,2	129	22	17,1			
Kupfer	98	5	5,1	97	7	7,2			
Leitfähigkeit	184	21	11,4	177	23	13,0			
Mangan	107	8	7,5	105	15	14,3			
Nitrat	127	8	6,3	121	12	9,9			
Nitrit	126	12	9,5	121	18	14,9			
Oxidierbarkeit	101	9	8,9	74	6	8,1			
pH-Wert	185	17	9,2	175	14	8,0			
Trübung	148	15	10,1	138	9	6,5			
TOC	66	4	6,1	67	9	13,4			

5 Ergebnistabellen

Ihre Ergebnisse, Angaben zu den Soll- und Toleranzbereichen, z(u)-Scores sowie Angaben zu Qualitätskontrollen finden Sie in den Auswertungs-Tabellen (*.pdf-Dateien auf der Internet-Seite des NLGA bzw. CD, Tab. 3) sowie in den Grafiken und auf dem Ergebnisblatt (Anlage 1).

Tabelle 3: Dateinamen und Inhalte zum Ringversuch RV 2-2013

Datei (*.pdf)	Inhalt in Stichworten
Abschlussbericht-RV_2-2013	Erläuterungen zur Zusammensetzung der Proben u.a. (Diese geöffnete Datei)
Diagramme-Mikrobiologie-RV_2-2013	Graphische Darstellung der Teilnehmerergebnisse
Tabellen-Mikrobiologie-RV_2-2013	Tabellarische Darstellung der Teilnehmerergebnisse z(u)-Scores sortiert nach gefundener Bakterienanzahl
Diagramme-Qualitätskontrollen-RV_2-2013	Enthält Probenlaufzeiten, mikrobiologische Daten in Abhängigkeit von der Eingangstemperatur etc.
Diagramme-20iger-Test-RV_2-2013	Graphische Darstellung der Auswertung der Rückstellproben im Ringversuchslabor
Sollbereich-Mikrobiologie-RV_2-2013	Zusammenfassung der Sollbereiche aller Gruppen und Parameter in der Mikrobiologie
Sollbereich-Chemie-RV_2-2013	Zusammenfassung der Sollbereiche aller Gruppen und Parameter in der Chemie
Diagramme-Chemie-RV_2-2013	Graphische Darstellung der Teilnehmerergebnisse
Tabellen-Chemie-RV_2-2013	Tabellarische Darstellung der Teilnehmerergebnisse und der z(u)-Scores sortiert nach Konzentration des Messwertes

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 das Referenz-Verfahren (DIN) und dann für das zugelassene alternative Verfahren (hier: Colilert).

Der Anlage 1, die Ihnen mit dem Zertifikat zugesendet wurde, können Sie die Zugehörigkeit zur jeweiligen Gruppe und Ihre 4-stellige Codenummer für diesen Ringversuch entnehmen. 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).

Mit freundlichem Gruß



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



Dr. S. Gebhardt