

Trinkwasserringversuch 2-2014

- Abschlussbericht -

E. coli, coliforme Bakterien

Koloniezahlen bei 22 °C und 36 °C

Enterokokken und C. perfringens

sowie E. coli und Enterokokken gem. EU-Badegewässerrichtlinie
und

**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 und DIN EN ISO 17043



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



**Im Auftrage des Niedersächsischen Ministeriums für
Soziales, Gesundheit und Gleichstellung**

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: 12. Mai 2014 (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	13
3.3	Qualitätssicherung im RV Labor.....	13
4	CHEMISCHER TEIL	15
4.1	Zusammensetzung der chemischen Proben	15
4.2	Qualitätssicherung.....	15
4.3	Angabe der Messunsicherheit	15
4.4	Übersicht über Messungen außerhalb der Sollbereiche.....	17
5	ERGEBNISTABELLEN	18

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. Diese Hinweise gelten wie die Rahmenbedingungen, die wichtige Anforderungen noch speziell hervorheben.

Im Ringversuch 2-2014 gilt die Version 7 vom Juli 2013.

Ab Ringversuch 3-2014 gilt die neue Version 8 vom Mai 2014.

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 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/Enterolert-DW) 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. Zur Bewertung der Teilnehmerergebnisse beim Parameter **C. perfringens** s. Seite 9ff.

Sonstige Verfahren (Hausmethoden, p/a-Teste) und fehlerhafte Ergebnisse (z.B. Anzahl E. coli > Anzahl coliforme Bakterien) werden in der Berechnung nicht berücksichtigt. Sonstige Verfahren können aber teilweise (Hausmethoden, p/a-Teste) anschließend im Zertifikat und Anlage 1 (ohne Angabe eines z(u)-Scores) berücksichtigt und bewertet 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 dem eine untere Limitierung von 1% festgesetzt ist. Beim Parameter pH-Wert findet seit 2013 keine Limitierung mehr statt.

Im Ringversuch 2-2014 wurde bei folgenden Parametern die Limitierung auf die untere Grenze angewendet:

Mangan (Gruppe C),

Nitrat (Gruppen A, B und C),

Nitrit (Gruppen A, B und C),

Im Ringversuch 2-2014 wurde bei folgenden Parametern die Limitierung auf die obere Grenze angewendet:

Trübung (Gruppe C)

2 Probenlaufzeiten und Teilnehmeranzahl

Die Proben wurden in Aurich am Montag, dem 31.03.2014 mit einem Paketlieferdienst (TNT) versendet. Es haben sich 528 Labore an diesem Ringversuch beteiligt (**Tab. 1**). Die Ergebnisse waren bis zum 16.04.2014 abzugeben. 659 Pakete wurden versendet, von 656 liegen Ergebnisse vor.

Die Temperaturen der Proben bei der Ankunft in ihrem Labor 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. ~ 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 2014

	RV 1	RV 2	RV 3	RV 4
Chemische Parameter	207	218	---	
<i>E. coli</i> & coliforme Bakterien	581	522		
Enterokokken	519	440		
Koloniezahlen	564	498		
<i>Clostridium perfringens</i>	---	423		---
<i>Legionella (pneumophila)</i>	463	----		---
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	472	----	---	
Badegewässer-RV: <i>E. coli</i>	---	157	---	---
Badegewässer-RV: Enterokokken	---	158	---	---
Gesamtanzahl-Labore ¹⁾	552	528		

¹⁾ Die Gesamtanzahl der Labore ist aufgrund von Doppelbestellungen teilweise kleiner als die Anzahl bei Einzelparametern

Tabelle 2: Probenlaufzeiten

Versanddauer	24 Stunden	48 Stunden	> 48 Stunden	ohne Angabe
Anzahl Pakete	631	18	7	3

3 Mikrobiologischer Teil

3.1 Zusammensetzung der mikrobiologischen Proben und Untersuchungsverfahren

Bei den mikrobiologischen Ringversuchen sind grundsätzlich die Verfahren nach TrinkwV 2001 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. In diesem Ringversuch wurde für den Parameter *Clostridium perfringens* erstmals das TSC-Verfahren nach ISO 14189 als Untersuchungsverfahren zur Auswahl angeboten. Die Teilnehmer, die dieses Verfahren angemeldet hatten, wurden zu einer gesonderten Gruppe zusammengefasst, um ggf. eine statistisch sinnvolle, methodenspezifische Auswertung vornehmen zu können.

Koloniezahlen bei 22 °C und 36 °C (DIN EN ISO 6222, TrinkwV 2001 Anl 5 I d)bb)

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

In diesem Ringversuch wurde zur Koloniezahlbestimmung *E.coli* + *Enterococcus mundtii* 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 56 KBE/ml und 36°C etwa 59 KBE/ml

Gruppe B) 22°C etwa 28 KBE/ml und 36°C etwa 27 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. 24 KBE, davon 24 KBE *E. coli*.
Gruppe A erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli*

- Gruppe B) Coliforme Bakterien ca. 22 KBE, davon 7 KBE *E. coli*.
Gruppe B erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*
- Gruppe C) Coliforme Bakterien ca. 23 KBE, davon 9 KBE *E. coli*.
Gruppe C erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*.
- Gruppe D) Coliforme Bakterien ca. 22 KBE, davon 14 KBE *E. coli*.
Gruppe D erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*
- Gruppe E) Coliforme Bakterien ca. 25 KBE, davon 0 KBE *E. coli*.
Gruppe E erhielt somit als coliforme Bakterien *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. | 128 KBE / 100 ml |
| Gruppe B) Enterokokken ca. | 104 KBE / 100 ml |
| Gruppe C) Enterokokken ca. | 85 KBE / 100 ml |
| Gruppe D) Enterokokken ca. | 41 KBE / 100 ml |

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

P. aeruginosa war kein Parameter im Ringversuch 2-2014

Legionellen (ISO 11731 und DIN EN ISO 11731-2):

Legionellen waren kein Parameter im Ringversuch 2-2014

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

Die Teilnehmer an diesem Parameter waren auf die Gruppen A, B, C und D verteilt. In der Gruppe A nahmen 47 Teilnehmer mit dem ISO 14189 (TSC) und 56 Teilnehmer mit dem Verfahren nach TrinkwV 2001 Anl. 5 teil. Alle Teilnehmer der Gruppen B, C und D waren für das TrinkwV (mCP) Verfahren angemeldet. Ein Teilnehmer hatte das Verfahren bei der Ergebnis-Abgabe gewechselt.

Die Bestimmung der Anzahl der C. perfringens – Sporen an den jeweils 20 Rückstellproben konnte in diesem Ringversuch nicht herangezogen werden, da die Qualität der Messungen keinen Rückschluss auf die Qualität der Präparation zuließen. Die Ursache ist mit hoher Wahrscheinlichkeit bei Mängeln der eingesetzten Medien zu suchen, die trotz vorheriger Qualitätsteste nicht erkannt werden konnten. Die Diagramme für C. perfringens werden daher in der Datei Diagramme-20iger-Test-RV 2-2014 nicht dargestellt.

Für die interne Überprüfung der Qualität der Ringversuchsproben wurden daher die Bestimmungen mit dem TSC Nährboden aus Gruppe A und weitere interne Untersuchungen an Gruppe C herangezogen, die parallel mit dem TSC, mCP und Columbia-Blut-Nährboden durchgeführt wurden. Die Gruppen B und D wurden in derselben Weise parallel präpariert, wie die Gruppen A und C. Daher ist eine vergleichbare Qualität aller Präparationen sicher gestellt.

Auf die Auswertung und Beurteilung der Teilnehmerergebnisse haben ggf. vorhandene interne methodische Probleme keine Auswirkung, da die Ergebnisse der Rückstelluntersuchungen nicht in die Bewertung der Teilnehmer einfließen!

Gruppe A

Wie aus der Abbildung 1 zu erkennen ist, ergibt der TSC Nährboden in allen 20 Rückstell-Proben im Bereich zwischen ~ 33 KBE/100 ml und $\sim < 70$ KBE/100 ml einen sicheren Nachweis von *C. perfringens*.

Wie aus den Tabellen (Gesamtergebnisdarstellung: Diagramme Mikrobiologie auf der Internetseite des NLGA zum RV 2-2014) hervorgeht, wurde aus den Ergebnissen der 47 Teilnehmer mit dem TSC Verfahren ein Mittelwert (Hampel) von ~ 35 KBE, eine untere Ausschlussgrenze von 20 KBE / 100 ml und eine obere Ausschlussgrenze von 56 KBE / 100 ml (Spannweite der Ausschlussgrenze = 36 Kolonien) ermittelt. 4 Teilnehmer ermittelten Werte unterhalb und 1 Teilnehmer oberhalb der Ausschlussgrenzen.

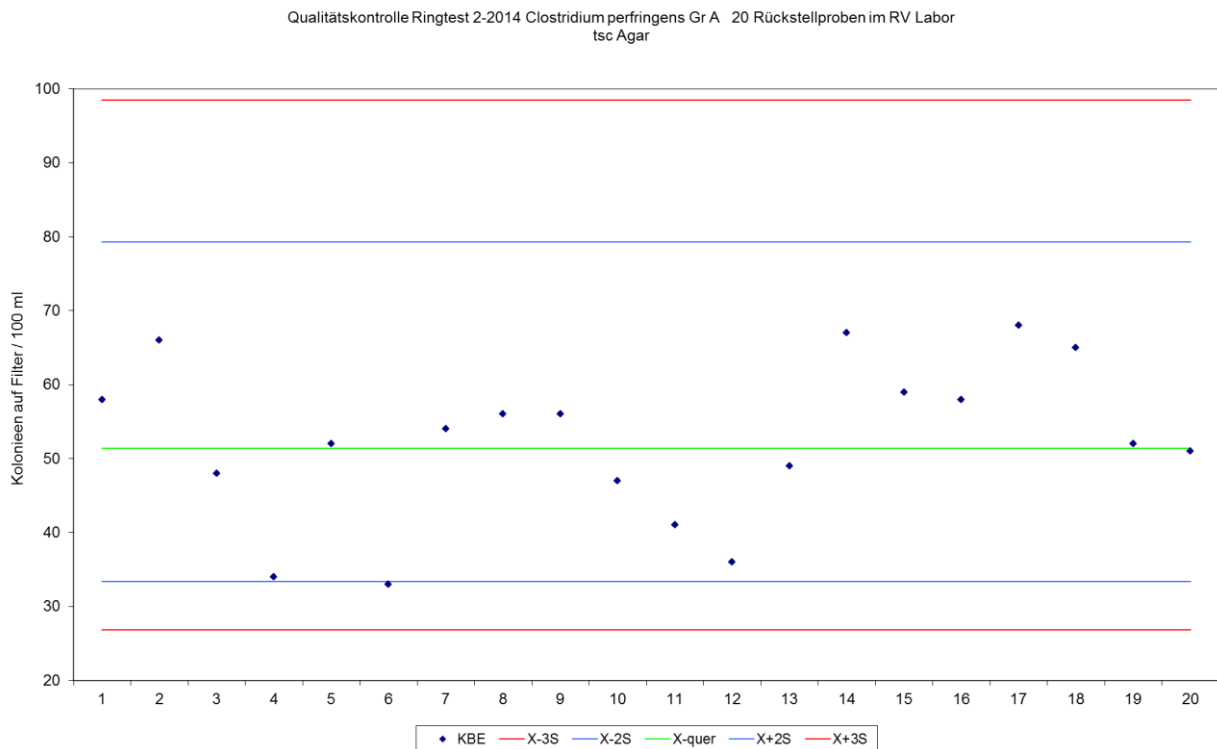


Abb. 1 20 Rückstellteste der Gruppe A mit TSC-Nährboden

Der niedrigste Wert im Ringversuchslabor betrug 33 KBE / 100 ml und der höchste Wert 68 KBE / 100 ml (Abb. 1). Die Spannweite somit 35 Kolonien. Das ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Teilnehmerergebnissen, wengleich der Mittelwert im RV-Labor eine deutlich höhere Wiederfindung zeigt.

In derselben Gruppe A haben auch 56 Labore das mCP Verfahren aus der TrinkwV-2001 verwendet. Dort wurde ein Mittelwert (Hampel) von ~ 26 KBE/100 ml, sowie ein Sollbereich von 5 – 64 KBE / 100 ml ermittelt (s. Tabellen_Mikrobiologie 2-2014). Das mCP Verfahren erweist sich damit auch bei dem hier eingesetzten *recht robusten* Stamm (NLGA C28) als deutlich weniger sensitiv und mit einer größeren Streuung, als das TSC Verfahren.

Die relative Soll-Standardabweichung beim TSC Verfahren betrug 24%.

Die relative Soll-Standardabweichung beim mCP Verfahren betrug 55,8%.

Fazit:

Bei einer Bewertung der Teilnehmerergebnisse auf der Basis beider Verfahren (*Alle zugelassenen Verfahren*) würde der Sollbereich für die Teilnehmer, die das mCP Verfahren verwendet haben, durch die weniger stark steuenden Ergebnisse des TSC Verfahrens eingeschränkt. Die Teilnehmer der Gruppe A, die das in der TrinkwV vorgeschriebene mCP-Verfahren verwendet haben, würden so gegenüber den Teilnehmern in den Gruppen B, C und D benachteiligt werden. *Daher wurde eine Bewertung auf der Grundlage einer nach Verfahren getrennten Auswertung vorgenommen.*

Gruppe C

An weiteren Rückstellproben der Gruppe C wurden neben dem üblichen und hier nicht dargestellten 20er Test parallel 10 weitere Proben nach Filtration auf mCP Nährboden

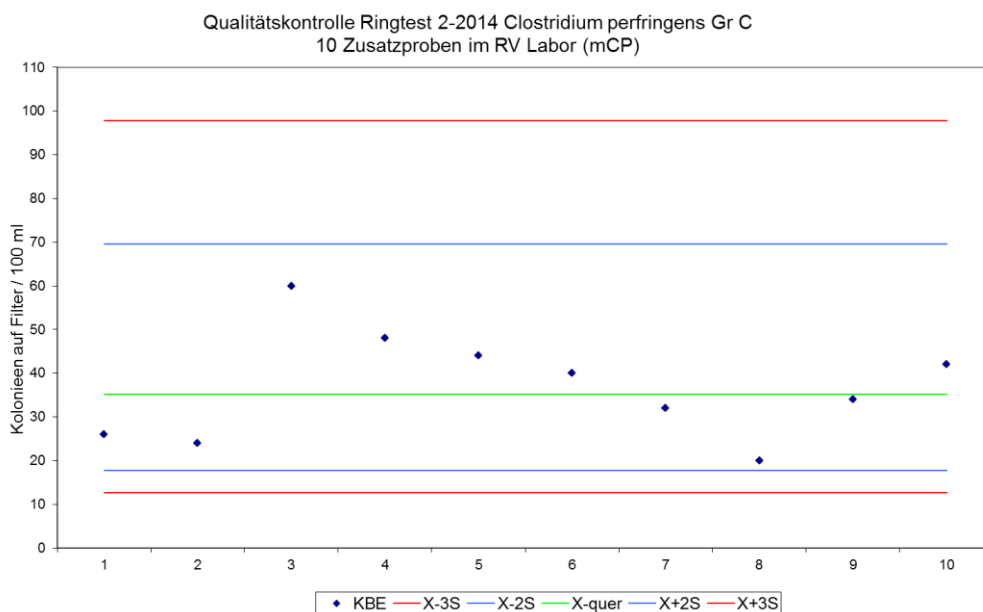


Abb.2 10 Rückstellteste der Gruppe C mit mCP

mit einem anderen Membranfilter als in den üblichen 20er Ansätzen geprüft. Der Mittelwert (Hampel) der Teilnehmerergebnisse betrug in dieser Gruppe ~48 KBE /100 ml, im RV Labor ~37 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. 508 KBE / 100 ml

Gruppe B) E. coli ca. 231 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. 259 KBE / 100 ml

Gruppe B) Enterokokken ca. 198 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. 270 KBE / 100 ml

Gruppe B) Enterokokken ca. 269 KBE / 100 ml

Zu Bewertungsfragen, Ergebnisangabe, Dotierungsbereichen usw. siehe die Hinweise im Kapitel 7.5 der Datei:

„Allgemeine Hinweise zu Ringversuchen und Preise“

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

Pfad: Umwelt und Gesundheit → Wasser → Ringversuche

3.2 Übersicht über Messungen außerhalb der Sollbereiche

Tab. 3: Messungen außerhalb der Sollbereiche bei mikrob. Parametern im Jahr 2014

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 TrinkwV 2001 Anl 5 Idbb	768	35	4,6	698	34	4,9						
Koloniezahlen ISO 6222	525	27	5,1	424	21	5,0						
<i>E. coli</i>	560	22	3,9	518	17	3,3						
Coliforme Bakterien	563	11	1,9	518	26	5,0						
Enterokokken	516	29	5,6	438	34	7,8						
Legionellen	455	48	10,5	---	---	---						
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	467	19	4,1	---	---	---						
<i>Clostridium perfringens</i>	---	---	---	421	38	9,0						
EU-Badegewässer <i>E. coli</i>	---	---	---	154	19	12,3						
EU-Badegewässer Enterokokken ISO 7899-1	---	---	---	92	5	5,4						
EU-Badegewässer Enterokokken ISO 7899-2	---	---	---	86	5	5,8						
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.
- 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 Einflüsse in Folge der Eingangstemperaturen erkennbar sind. Solche Einflüsse wurden nicht gefunden: *Diagramme-Qualitätskontrolle*.
- 4) Es sind weitere Prüfungen zur Homogenität und Stabilität in der Erprobung, die hier nicht weiter dargestellt werden. Sollten konkrete Auffälligkeiten auftreten erfolgt ggf. eine gezielte Information betroffener Teilnehmer. Sind diese von allgemeinem Interesse würden sie an dieser Stelle diskutiert.

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 (nach ISO 13528) getestet. Die Tests ergaben keine Hinweise auf eine nicht ausreichende Homogenität der Proben.

4.3 Angabe der Messunsicherheit

Die Teilnehmer haben 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 218 Laboren wurde von 40 (18,3%) die Möglichkeit zur Angabe der Messunsicherheit genutzt. Bei 339 (19,6%) der insgesamt 1734 abgegebenen gültigen Ergebnisse für chemische Parameter wurde eine Messunsicherheit angegeben.

Labore, die im akkreditierten Bereich arbeiten, müssen 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. 4: Messungen außerhalb der Sollbereiche bei chemischen Parametern im Jahr 2014

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	12	11,4	108	13	12,0			
Ammonium	134	16	11,9	136	16	11,8			
Eisen	114	13	11,4	121	17	14,0			
Färbung	139	25	17,9	139	21	15,1			
Kupfer	95	5	5,3	101	9	8,9			
Leitfähigkeit	189	24	12,7	199	17	8,5			
Mangan	106	14	13,2	111	9	8,1			
Nitrat	126	7	5,6	126	7	5,6			
Nitrit	123	16	13,0	132	11	8,3			
Oxidierbarkeit	101	9	8,9	116	3	2,6			
pH-Wert	195	11	5,6	203	14	6,9			
Trübung	142	10	7,0	149	14	9,4			
TOC	64	4	6,3	67	7	10,4			

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 5: Dateinamen und Inhalte zum Ringversuch RV 2-2014

Datei (*.pdf)	Inhalt in Stichworten
Abschlussbericht-RV_2-2014	Erläuterungen zur Zusammensetzung der Proben u.a. (Diese geöffnete Datei)
Diagramme-Mikrobiologie-RV_2-2014	Graphische Darstellung der Teilnehmerergebnisse
Tabellen-Mikrobiologie-RV_2-2014	Tabellarische Darstellung der Teilnehmerergebnisse z(u)-Scores sortiert nach gefundener Bakterienanzahl
Diagramme-Qualitätskontrollen-RV_2-2014	Enthält Probenlaufzeiten, mikrobiologische Daten in Abhängigkeit von der Eingangstemperatur etc.
Diagramme-20iger-Test-RV_2-2014	Graphische Darstellung der Auswertung der Rückstellproben im Ringversuchslabor
Sollbereich-Mikrobiologie-RV_2-2014	Zusammenfassung der Sollbereiche aller Gruppen und Parameter in der Mikrobiologie
Sollbereich-Chemie-RV_2-2014	Zusammenfassung der Sollbereiche aller Gruppen und Parameter in der Chemie
Diagramme-Chemie-RV_2-2014	Graphische Darstellung der Teilnehmerergebnisse
Tabellen-Chemie-RV_2-2014	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. Heinemeyer (Dipl. Biol.)



Dr. S. Gebhardt