

Trinkwasserringversuch 4-2014 - Abschlussbericht -

E. coli, coliforme Bakterien

Koloniezahlen bei 22 °C und 36 °C

**Enterokokken, Pseudomonas aeruginosa, Phagen
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:

Programmkoordinatorin und wissenschaftliche Leiterin:

Dr. rer. nat. Dipl.-Biol. Katrin Luden

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: 12.11.2014

(Endbericht)

Freigegeben:



Dr. K. Luden



Dr. S. Gebhardt

Inhaltsverzeichnis:

1	ALLGEMEINE HINWEISE	4
1.1	Auswerteverfahren: Mikrobiologie und Chemie	4
1.1.1	Hinweis zu den z- bzw. z(u)-Scores bei den mikrobiologischen Parametern	5
1.1.2	Limitierung der Standardabweichung bei den chemischen Parametern	6
1.1.3	Rückführbarkeit des zugewiesenen Wertes	6
1.1.4	Unsicherheit des zugewiesenen Wertes.....	7
2	PROBENLAUFZEITEN UND TEILNEHMERANZAHL.....	8
3	MIKROBIOLOGISCHE PARAMETER	9
3.1	Zusammensetzung der mikrobiologischen Proben und Untersuchungsverfahren	9
3.2	Qualitätssicherung Mikrobiologie.....	10
3.3	Übersicht über Messungen außerhalb der Sollbereiche.....	12
4	CHEMISCHE PARAMETER.....	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. Diese Hinweise gelten wie die Rahmenbedingungen, die wichtige Anforderungen noch speziell hervorheben.

Im Ringversuch 4-2014 gilt die Version 9 vom Juli 2014, die bei Bedarf per E-Mail angefordert werden kann.

1.1 Auswerteverfahren: Mikrobiologie und Chemie

Die Auswertung des Ringversuchs 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 von 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 der Regel als Sollstandardabweichungen s_{soll} festgelegt. Gelegentlich wird eine Limitierung der Standardabweichung vorgenommen (siehe Kap.1.1.2). 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 Parametern

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 mathematischen Auswertung werden die nach TrinkwV 2001 zulässigen und gleichwertigen Verfahren sowohl gemeinsam/methodenübergreifend als auch getrennt/methodenspezifisch betrachtet (Darstellung: *Tabellen-Mikrobiologie*).

Die Beurteilung für das Zertifikat erfolgt für die Parameter *E. coli* / Coliforme Bakterien (DIN 9308-1 / Colilert) und Enterokokken (DIN 7899-2 / Chromokult / Enterolert-DW) anhand der gemeinsamen mathematischen Auswertung.

Die Beurteilung der anderen mikrobiologischen Parameter erfolgt anhand der methodenspezifischen Auswertung.

Da die Sollbereiche von methodenspezifischer und methodenübergreifender Auswertung nie ganz identisch sind, gibt es gelegentlich Resultate, die bei der gemeinsamen Auswertung außerhalb, bei der methodenspezifischen Betrachtung jedoch innerhalb der Sollbereiche liegen oder umgekehrt. Diese Differenz der statistischen Kennwerte kann im Einzelfall stärker ausgeprägt sein. Der Vergleich der Ergebnisse beider Auswertemethoden erlaubt dann eine detaillierte laborinterne Bewertung des Einzelwertes.

Sonstige Verfahren wie z.B. Hausmethoden oder p/a-Teste und fehlerhafte Ergebnisse (z.B. Anzahl E. coli > Anzahl coliforme Bakterien) werden nicht in die mathematische Auswertung einbezogen. 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. 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 wird keine Limitierung vorgenommen.

1.1.3 Rückführbarkeit des zugewiesenen Wertes

Mit Hilfe des Hampel-Schätzers wird für alle Parameter (Mikrobiologie und Chemie) der robuste Mittelwert bestimmt und als zugewiesener Wert festgelegt. Dabei handelt es sich um einen Konsenswert, bei dem - anders als bei einem (zertifizierten) Referenzmaterial - eine metrologische Rückführbarkeit nicht möglich ist und primär auch nicht angestrebt wird.

Bei den mikrobiologischen Verfahren ist in den Fällen, in denen eine methodenspezifische Auswertung erfolgt, eine Art „Rückführung“ des zugewiesenen Wertes auf die jeweilige Norm (Untersuchungsverfahren) gegeben. Rückführung ist hier also nicht als Rückführung auf einen zertifizierten Referenz-Wert zu verstehen, sondern als Rückführung auf einen, mit der jeweiligen Norm ermittelbaren Wert.

Präparate - Mikrobiologie:

Bei der Präparation der mikrobiologischen Proben wird nicht auf zertifiziertes quantitatives Referenzmaterial sondern auf Stämme aus anerkannten Sammlungen (z.B. DSMZ), Fremdisolaten, Wildstämmen oder Ähnliches zurückgegriffen. Alle Stämme sind biochemisch, teilweise molekularbiologisch nach international üblichen Verfahren typisiert und

prägen die gesuchten biochemischen Eigenschaften aus. Sie werden regelmäßig auf Reinheit und Funktionsfähigkeit überprüft.

Präparate - Chemie:

Die Präparation der chemischen Proben erfolgt durch Dotierung des Analyten (mit Chemikalien entsprechender Reinheit, z.T. zertifiziertes Referenzmaterial) zu Reinstwasser oder zu Trinkwasser.

1.1.4 Unsicherheit des zugewiesenen Wertes

Wird ein Konsenswert als zugewiesener Wert verwendet, so wird dessen Unsicherheit gemäß ISO 13528 wie nachfolgend bestimmt:

$$u_x = 1,25 \cdot \frac{s_R}{\sqrt{n}}$$

Dabei ist:

u_x ... Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes

s_R ... Vergleichsstandardabweichung der Ergebnisse

n ... Anzahl der Teilnehmer

Die erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Wertes ergibt sich durch Multiplikation von u_x mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$.

Die Einschränkungen dieses Ansatzes bestehen darin, dass a) möglicherweise kein tatsächlicher Konsens unter den Teilnehmern besteht oder b) der Konsens auf Grund von allgemein üblichen Verfahrensfehlern eine systematische Abweichungskomponente enthalten kann, die sich nicht in der Standardunsicherheit des zugewiesenen Werts, die wie oben beschrieben berechnet wird, widerspiegelt (siehe auch ISO 13528).

Da die Unsicherheit des zugewiesenen Wertes mit steigender Anzahl auswertbarer Ergebnisse abnimmt, wird bei der Einteilung der Gruppen (Niveaus) für einen Ringversuch darauf geachtet, dass diese jeweils eine ausreichend hohe Anzahl an Teilnehmern erreichen (mind. 18). Dabei wird die Unsicherheit des zugewiesenen Wertes mit steigender Anzahl zunehmend vernachlässigbar. Diese Teilnehmerzahl ist bei selten verwendeten mikrobiologischen Verfahren nicht immer gegeben. Eine Angabe der Unsicherheit ist dann nicht mehr sinnvoll.

2 Probenlaufzeiten und Teilnehmeranzahl

Die Proben wurden in Aurich am Montag, dem 22.09.2014 mit einem Paketlieferdienst (TNT) versendet. Es haben sich 434 Labore an diesem Ringversuch beteiligt (Tab. 1). Die Ergebnisse waren bis zum 08.10.2014 abzugeben. 551 Pakete wurden versendet, von 548 liegen Ergebnisse vor.

Die Temperaturen der Proben bei der Ankunft in ihrem Labor finden Sie in der Grafikdatei: Diagramme-Qualitätskontrolle. Die Kühllakkus, 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 20 °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- bis 4-2014

	RV 1	RV 2	RV 3	RV 4
Chemische Parameter	207	218	---	198
<i>E. coli</i> & coliforme Bakterien	581	522	395	425
Enterokokken	519	440	341	296
Koloniezahlen	564	498	375	331
<i>Clostridium perfringens</i>	---	423	289	---
<i>Legionella (pneumophila)</i>	463	----	330	---
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	472	----	---	288
Badegewässer-RV: <i>E. coli</i>	---	157	---	---
Badegewässer-RV: Enterokokken	---	158	---	---
Bakteriophagen	---	---	---	26
Gesamtanzahl-Labore ¹⁾	552	528	433	434

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

Tabelle 2: Probenlaufzeiten

Versanddauer	24 Stunden	48 Stunden	> 48 Stunden	ohne Angabe
Anzahl Pakete	538	11	0	0

3 Mikrobiologische Parameter

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.

Die im Folgenden angegebenen Zusammensetzungen sind, wenn nicht anders angegeben, Mittelwerte der Messungen von jeweils 20 Rückstellproben im Ringversuchslabor. Die aus den Teilnehmerwerten ermittelten Sollwerte sind in der pdf-Datei Soll- und Toleranzwerte dargestellt.

Koloniezahlen bei 22 °C und 36 °C (TrinkwV 2001 Anl. 5 I d) bb):

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

Gruppe A) 22°C etwa 85 KBE/ml und 36°C etwa 85 KBE/ml

Gruppe B) 22°C etwa 24 KBE/ml und 36°C etwa 26 KBE/ml

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.

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

Die Proben für den Nachweis von *E. coli* / coliformen Bakterien in 100 ml waren folgendermaßen zusammengesetzt:

Gruppe A) Coliforme Bakterien ca. 24 KBE, davon 24 KBE *E. coli*.
Gruppe A enthielt somit als coliforme Bakterien *E. coli*

Gruppe B) Coliforme Bakterien ca. 23 KBE, davon 0 KBE *E. coli*.
Gruppe B enthielt somit als coliforme Bakterien *K. pneumoniae*

Gruppe C) Coliforme Bakterien ca. 20 KBE, davon 9 KBE *E. coli*.
Gruppe C enthielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*.

Gruppe D) Coliforme Bakterien ca. 23 KBE, davon 16 KBE *E. coli*.

Gruppe D erhielt somit als coliforme Bakterien *E. coli* + *K. pneumoniae*

In diesem Ringversuch wurde erstmals das Verfahren E DIN EN ISO 9308-1 (2012) für die Parameter *E. coli*/Coliforme Bakterien als Verfahren zur Auswahl angeboten. Dieses Verfahren beruht auf den gleichen biochemischen Umsetzungen wie das als alternatives Verfahren zugelassene Colilert. **Es wurde daher in der Auswertung wie ein bereits anerkanntes gleichwertiges Verfahren behandelt und für die Beurteilung folglich**

die methodenübergreifende statistische Auswertung herangezogen (siehe auch Kap. 1.1.1).

Enterokokken (DIN EN ISO 7899-2):

Die Proben für Enterokokken waren folgendermaßen zusammengesetzt:

Gruppe A) Enterokokken ca.	91 KBE / 100 ml
Gruppe B) Enterokokken ca.	47 KBE / 100 ml
Gruppe C) Enterokokken ca.	26 KBE / 100 ml

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

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

Gruppe A) <i>P. aeruginosa</i> ca.	35 KBE / 100 ml
Gruppe B) <i>P. aeruginosa</i> ca.	41 KBE / 100 ml
Gruppe C) <i>P. aeruginosa</i> ca.	19 KBE / 100 ml

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

Legionella war kein Parameter im Ringversuch 4-2014

***Clostridium perfringens* (ISO 14189):**

Clostridium perfringens war kein Parameter im Ringversuch 4-2014.

Bakteriophagen ΦX (phi-chi) 174 (DIN EN ISO 10705-2)

Die Proben für *Bakteriophagen ΦX* waren folgendermaßen zusammengesetzt:

Gruppe A) <i>Bakteriophagen ΦX</i> ca.	20 KBE / 1 ml
---	---------------

3.2 Qualitätssicherung Mikrobiologie

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 den meisten Teilnehmern die Analysen beginnen, werden von jedem mikrobiologischen Parameter und Niveau 20 Parallelmessungen durchgeführt und in Kontrollkarten dargestellt: *Diagramme Rückstellproben*. An diesen Stichproben wurden keine offensichtlichen Auffälligkeiten festgestellt, die gegen eine Normalverteilung sprechen.

Das Proben transportsystem wird anhand der Temperaturlaufzeichnungen der Teilnehmer bei Probeneingang überprüft. Es wurden keine Auffälligkeiten bezüglich der Eingangstemperaturen oder der Paketlaufzeiten festgestellt.

Die Teilnehmerergebnisse werden darauf untersucht, ob Einflüsse in Folge der Eingangstemperaturen erkennbar sind. Solche Einflüsse wurden nicht gefunden (Darstellung: *Diagramme-Qualitätskontrolle*).

Homogenitäts- und Stabilitätsprüfung

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

Zur Prüfung der Homogenität der Präparation wird u.a. die Standardabweichung der 20er Rückstellteste mit der Vergleichsstandardabweichung der Teilnehmerergebnisse verglichen. Die Standardabweichungen der Rückstellteste im RV-Labor sollten kleiner sein als die Vergleichsstandardabweichungen der Teilnehmer des entsprechenden Parameters und Gruppe. Diese Anforderung wurde erneut nur bei den Koloniezahlen nicht erfüllt. Dies resultiert daraus, dass für diese Parameter vermutlich von den Teilnehmern regelmäßig gemittelte Werte oder ein Medianwert aus Mehrfachbestimmungen angegeben werden. Im Ringversuchslabor resultiert die Standardabweichung dagegen aus je 20 Einzeltesten, so dass die Streuung der Werte im Ringversuchslabor stärker ausfällt. Dies ist folglich nicht als Hinweis auf starke Inhomogenitäten der Probenpräparation zu werten, und negative Effekte auf die Auswertung für die Teilnehmer sind nicht zu erwarten.

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.

Bezüglich der **Stabilität der mikrobiologischen Proben** werden die Medianwerte der Teilnehmerergebnisse mit den Medianwerten der 20 Rückstellproben verglichen. Der Medianwert der Teilnehmerergebnisse sollte dabei vom Medianwert der Rückstellproben um nicht mehr als eine Standardabweichung ($\pm 1s$) abweichen.

Diese Anforderung wurde in 15 von 18 Fällen erfüllt. In zwei Fällen lag der Medianwert der Teilnehmerergebnisse um mehr als eine Standardabweichung über dem Medianwert der Ergebnisse aus dem Ringversuchslabor, in einem Fall darunter. Hieraus resultierende Auswirkungen auf die Bewertung der Teilnehmer sind nicht zu erwarten.

3.3 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	514	30	5,8	462	36	7,8
Koloniezahlen ISO 6222	525	27	5,1	424	21	5,0	335	18	5,3	294	17	5,8
<i>E. coli</i>	560	22	3,9	518	17	3,3	382	15	3,9	423	29	6,9
Coliforme Bakterien	563	11	1,9	518	26	5,0	384	29	7,6	416	32	7,7
Enterokokken	516	29	5,6	438	34	7,8	337	17	5,0	291	15	5,2
Legionellen	455	48	10,5	---	---	---	332	35	10,5	---	---	---
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	467	19	4,1	---	---	---	---	---	---	284	21	7,4
<i>Clostridium perfringens</i>	---	---	---	421	38	9,0	282	32	11,3	---	---	---
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	---	---	---	---	---	---	---	---	---	24	3	12,5

--- in diesem Ringversuch *nicht angeboten*

4 Chemische Parameter

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 in Großbindeeinheiten mit einem Ansatzvolumen von 15 bzw. 20 Litern. Zur Stabilisierung der Proben wurden diese gekühlt und im Fall der Metalle zusätzlich mit Salpetersäure angesäuert.

Homogenitäts- und Stabilitätsprüfung

Für jeden Parameter und jedes Konzentrationsniveau wurde die Probenpräparation am Tag der Abfüllung anhand von jeweils 10 Rückstellproben auf Homogenität getestet. Die Prüfung auf Homogenität erfolgte nach der in ISO 13528 beschriebenen Methode und mittels Trendtest über die Abfüllreihenfolge. Die Tests ergaben keine Hinweise auf eine nicht ausreichende Homogenität der Proben.

Die Stabilität der Ringversuchsparameter wurde in mehreren Vorversuchen nach dem in ISO 13528 beschriebenen Verfahren getestet. Diese Vorversuche haben gezeigt, dass die in diesem Ringversuch angebotenen chemischen Parameter ausreichend Stabilität aufweisen.

Auszüge aus den Stabilitätstests sind in einer Studie zum Ringversuch 1-2013 zusammengestellt, die auf der Internetseite des NLGA als Information zur Verfügung steht ([http://www.nlga.niedersachsen.de/download/78161/Homogenitaet- und Stabilitaet von Ringversuchsproben.pdf](http://www.nlga.niedersachsen.de/download/78161/Homogenitaet-und-Stabilitaet-von-Ringversuchsproben.pdf)).

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 208 Laboren wurde von 43 (20,7%) die Möglichkeit zur Angabe der Messunsicherheit genutzt. Bei 350 (23,1%) der insgesamt 1514 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:

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

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 4		
	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]	Ergebnisse [n]	Fehler [n]	Fehler [%]
Aluminium	105	12	11,4	108	13	12,0	98	12	12,2
Ammonium	134	16	11,9	136	16	11,8	117	14	12,0
Eisen	114	13	11,4	121	17	14,0	107	7	6,5
Färbung	139	25	17,9	139	21	15,1	129	19	14,7
Kupfer	95	5	5,3	101	9	8,9	93	6	6,5
Leitfähigkeit	189	24	12,7	199	17	8,5	171	23	13,4
Mangan	106	14	13,2	111	9	8,1	99	13	13,1
Nitrat	126	7	5,6	126	7	5,6	108	9	8,3
Nitrit	123	16	13,0	132	11	8,3	110	10	9,1
Oxidierbarkeit	101	9	8,9	116	3	2,6	98	10	10,2
pH-Wert	195	11	5,6	203	14	6,9	171	13	7,6
Trübung	142	10	7,0	149	14	9,4	126	11	8,7
TOC	64	4	6,3	67	7	10,4	58	9	15,5

5 Ergebnistabellen

Die Ergebnisse, Angaben zu den Soll- und Toleranzbereichen, z(u)-Scores sowie Angaben zu Qualitätskontrollen sind in den Auswertungs-Tabellen und Grafiken als *.pdf-Dateien (siehe Tab. 3) auf der Internet-Seite des NLGA bzw. auf der CD dargestellt. Zusätzlich werden die wichtigsten Informationen inklusive der individuellen Zuordnung von Code-Nummern und Gruppen jedem Teilnehmer auf dem laborspezifischen Ergebnisblatt der Anlage 1 zum Zertifikat mitgeteilt.

Tabelle 5: Dateinamen und Inhalte zum Ringversuch RV 4-2014

Datei (*.pdf)	Inhalt in Stichworten
Abschlussbericht-RV_4-2014	Erläuterungen zur Zusammensetzung der Proben u.a. (Diese geöffnete Datei)
Sollbereich-Mikrobiologie-RV_4-2014	Zusammenfassung der Sollbereiche aller Gruppen und Parameter in der Mikrobiologie
Diagramme-Mikrobiologie-RV_4-2014	Graphische Darstellung der Teilnehmerergebnisse
Tabellen-Mikrobiologie-RV_4-2014	Tabellarische Darstellung der Teilnehmerergebnisse z(u)-Scores sortiert nach gefundener Bakterienanzahl
Diagramme-Qualitätskontrollen-RV_4-2014	Enthält Probenlaufzeiten, mikrobiologische Daten in Abhängigkeit von der Eingangstemperatur etc.
Diagramme-20iger-Test-RV_4-2014	Graphische Darstellung der Auswertung der Rückstellproben im Ringversuchslabor
Sollbereich-Chemie-RV_4-2014	Zusammenfassung der Sollbereiche aller Gruppen und Parameter in der Chemie
Diagramme-Chemie-RV_4-2014	Graphische Darstellung der Teilnehmerergebnisse
Tabellen-Chemie-RV_4-2014	Tabellarische Darstellung der Teilnehmerergebnisse, der z(u)-Scores und der ζ-scores sortiert nach Konzentration des Messwertes