

Universität Stuttgart



Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Länderübergreifender Ringversuch
B14
- Fischeitest in Abwasser -

Abschlussbericht

organisiert und durchgeführt nach Vorgaben und Absprachen in der
Länderarbeitsgemeinschaft Wasser von der
AQS Baden-Württemberg am
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart-Büsnau



für alle Bundesländer

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft
Baden-Württemberg

Stuttgart, im Januar 2024

**AQS Baden-Württemberg am Institut
für Siedlungswasserbau, Wassergüte-
und Abfallwirtschaft der Universität
Stuttgart
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart Bösnaue
<http://www.aqsbw.de>
Tel.: 0711 / 685-65446
Fax.: 0711 / 685-53769
E-Mail: info@aqsbw.de**

Verantwortlich:

Wissenschaftlicher Leiter:

Dr.-Ing. Michael Koch

Ringversuchsleiter:

Dr.-Ing. Frank Baumeister

Stellvertretende Ringversuchsleiterin

Dipl.-Biol. Biljana Marić

Probenherstellung

Gertrud Joas, Anass Bakiri

Freigabe des Berichts durch:

Dr.-Ing. Michael Koch

am 30.01.2024

Berichtsversion

1.0

Inhalt

1. Allgemeines.....	1
2. Ringversuchsdesign.....	1
3. Herstellung der Proben.....	1
4. Probenverteilung.....	2
5. Analysenverfahren.....	2
6. Ergebnisrücklauf.....	2
7. Grundlagen der Aus- und Bewertung.....	2
8. Auswertung	4
Erfolgsquote	4
Relative Vergleichsstandardabweichung	4
Einzelniveaudarstellungen	5
Analyse der frischen Proben versus Analyse der eingefrorenen Proben	11
9. Internet.....	13
10. Länderspezifische Hinweise	13

1. Allgemeines

Im Zuge der Harmonisierungsbestrebungen für die Notifizierung von Laboratorien im gesetzlich geregelten Umweltbereich wurde dieser Ringversuch länderübergreifend organisiert und von der AQS Baden-Württemberg für das Bundesgebiet ausgerichtet.

Die Art und Weise der Durchführung und der Aus- und Bewertung wurde, nach den Richtlinien des LAWA-Merkblatts A-3¹, in einer Arbeitsgruppe der LAWA verbindlich festgelegt.

Alle Bundesländer haben die Anerkennung der Ergebnisse dieses Ringversuchs zugesagt.

2. Ringversuchsdesign

Der Ringversuch wurde gemäß der Absprache im zuständigen LAWA-Arbeitskreis konzipiert; dementsprechend erhielt jedes Teilnehmerlabor:

- 3 Proben in jeweils zwei 250-ml-PE-Flaschen für eine Doppelbestimmung der Toxizität. Die Proben wurden gekühlt versendet.

Es wurden 3 verschiedene Konzentrationsniveaus hergestellt, sodass jeder die gleichen Proben erhielt.

3. Herstellung der Proben

Die Proben zur Bestimmung der Fischeitoxizität basierten auf einer realen Abwassermatrix.

Bei der Herstellung der Ansätze/Niveaus wurde das Abwasser über 5 µm und 1 µm Filterkartuschen filtriert, um sämtliche Partikel zu entfernen und zur Verminderung etwaiger Keimbelastungen mit UV-Licht bestrahlt sowie bei 80°C in einem Edeltank über Nacht pasteurisiert. Während der Pasteurisierung wurde das Abwasser mit einem Gemisch aus Kohlenstoffdioxid und Stickstoff zur Vermeidung von Kalkausfällungen begast.

Zur Herstellung der Proben wurde die Matrix mit Standardlösungen, deren Konzentrationen genau bekannt waren, aufgestockt.

Die Proben wurden nach der Herstellung sofort gekühlt.

Die Homogenität der Proben und deren Stabilität war über den Zeitraum des Ringversuchs gegeben. Dies wurde mit ringversuchsbegleitenden Untersuchungen bestätigt, die im Unterauftrag vergeben wurden.

¹ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

4. Probenverteilung

Die Proben wurden am 9. Oktober 2023 per Expressdienst (GoExpress) versandt.

5. Analysenverfahren

Die zugelassene Methode richtete sich nach dem „FACHMODUL WASSER zur Verwaltungsvereinbarung der Länder über den Kompetenznachweis und die Notifizierung von Prüflaboratorien und Messstellen im gesetzlich geregelten Umweltbereich“ der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser vom 18.10.2018.

Zugelassenes Analysenverfahren

Parameter	Verfahren
Toxizität (G_{EI} -Wert)	DIN EN ISO 15088 – T6: 2009-06: Fischeitest

Im Rahmen dieses Ringversuches durfte nur das aufgeführte Analysenverfahren angewandt werden. Andere Analysenverfahren waren nicht zugelassen und ihre Anwendung hätte zu einer negativen Bewertung geführt.

Für diesen Ringversuch galten die länderspezifischen Regelungen auf den Seiten 13 bis 15.

Es waren je Probe zwei unabhängige Untersuchungen durchzuführen, deren ermittelte ganzzahlige G_{EI} -Stufen anzugeben war. Zur Auswertung wurden diese Einzelwerte je Probe logarithmiert und der geometrische Mittelwert gebildet. Bei der Angabe der Ergebnisse war mit anzugeben, ob die Proben frisch oder eingefroren analysiert wurden.

Die Proben deckten den Bereich der G_{EI} -Stufen 6-24 ab.

6. ErgebnISRücklauf

Die Ergebnisse der Analysen mussten bis zum 27. November 2023 beim Veranstalter schriftlich vorliegen. Später eingehende Werte konnten nicht berücksichtigt werden.

7. Grundlagen der Aus- und Bewertung

Die statistische Auswertung der Daten dieses Ringversuchs erfolgte nach DIN 38402 - A 45 „Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien“ mit Hilfe des kombinierten Schätzverfahrens Hampel/Q-Methode, ein Verfahren der robusten Statistik.

Diese wurde mit logarithmierten geometrischen Mittelwerten durchgeführt. Anschließend wurden die ermittelten Ringversuchskennwerte (Hampel-Schätzer als zugewiesener Wert x_{pt} , mit der Q-Methode berechnete Vergleichsstandardabweichung s_R) wieder entlogarithmiert.

Aus dem Logarithmus des zugewiesenen Werts $\log(x_{pt})$ und mit der Standardabweichung der Logarithmen der geometrischen Mittelwerte der Labore als Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung $\log(\sigma_{pt})$ wurde für jeden geometrischen Mittelwert der Labore \bar{x}_{geom} nach folgender Formel ein z-Score berechnet:

$$z - Score = \frac{(\bar{x}_{geom} - \log(x_{pt}))}{\log(\sigma_{pt})}$$

Gemäß den Vorgaben von DIN 38402-45 wurden daraus z_U -Scores ermittelt.
Limitierung der Toleranzgrenze: $\pm 2 G_{EI}$ -Stufen

Bewertung der Parameter

Die Überprüfung des Verfahrens galt als erfolgreich, wenn mindestens 2 von 3 Werten innerhalb der Toleranzgrenze lagen.

Als nicht erfolgreich analysiert galten:

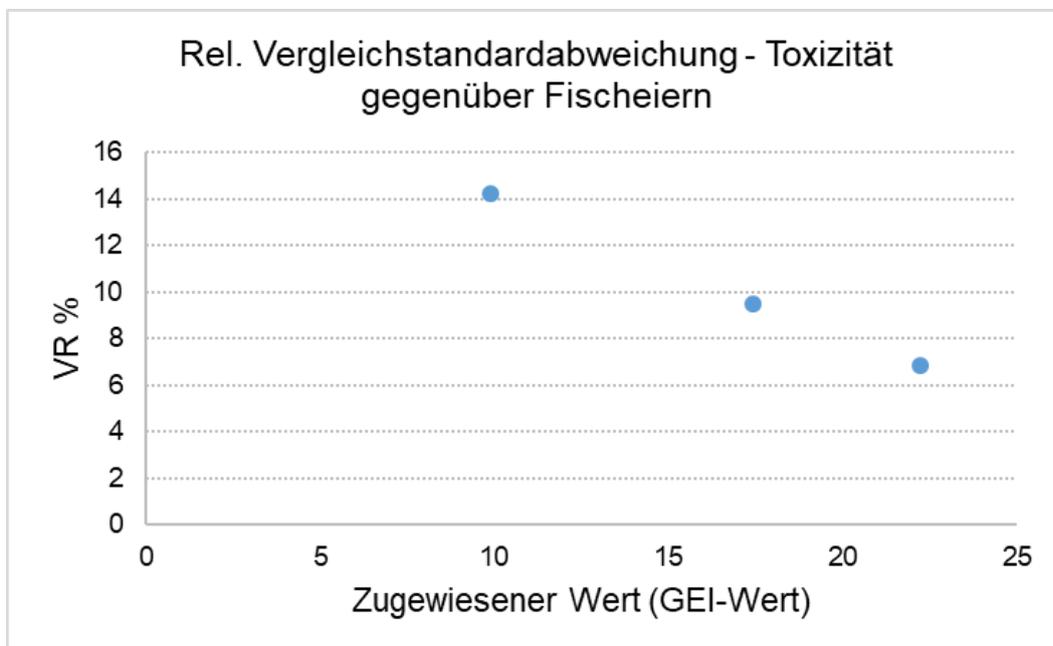
- 1) Werte, die nicht im Toleranzbereich lagen,
- 2) Nicht bestimmte Werte,
- 3) Werte, die mit „ G_{EI} -Wert kleiner ($<$) 1 “ angegeben wurden,
- 4) Werte, die aus Untervergabe an ein Fremdlabor resultierten,
- 5) Werte, die mit einem von dem vorgegebenen Analysenverfahren abweichenden Verfahren ermittelt wurden,
- 6) Werte, die nicht innerhalb des vorgegebenen Analysenzeitraumes ermittelt wurden und
- 7) Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintrafen.

8. Auswertung

Erfolgsquote

Zahl der teilnehmenden Labore:	35 1 Labor berichtete keine Ergebnisse
Zahl der abgegebenen Werte	105
Zahl der akzeptieren Werte:	101 (96,2 %)
Anzahl erfolgreicher Labore	34 (97,1 %)

Relative Vergleichsstandardabweichung



Die berechneten relativen Vergleichsstandardabweichungen der logarithmierten Werte lagen innerhalb eines Bereichs von ca. 7 % bis ca. 14 %.

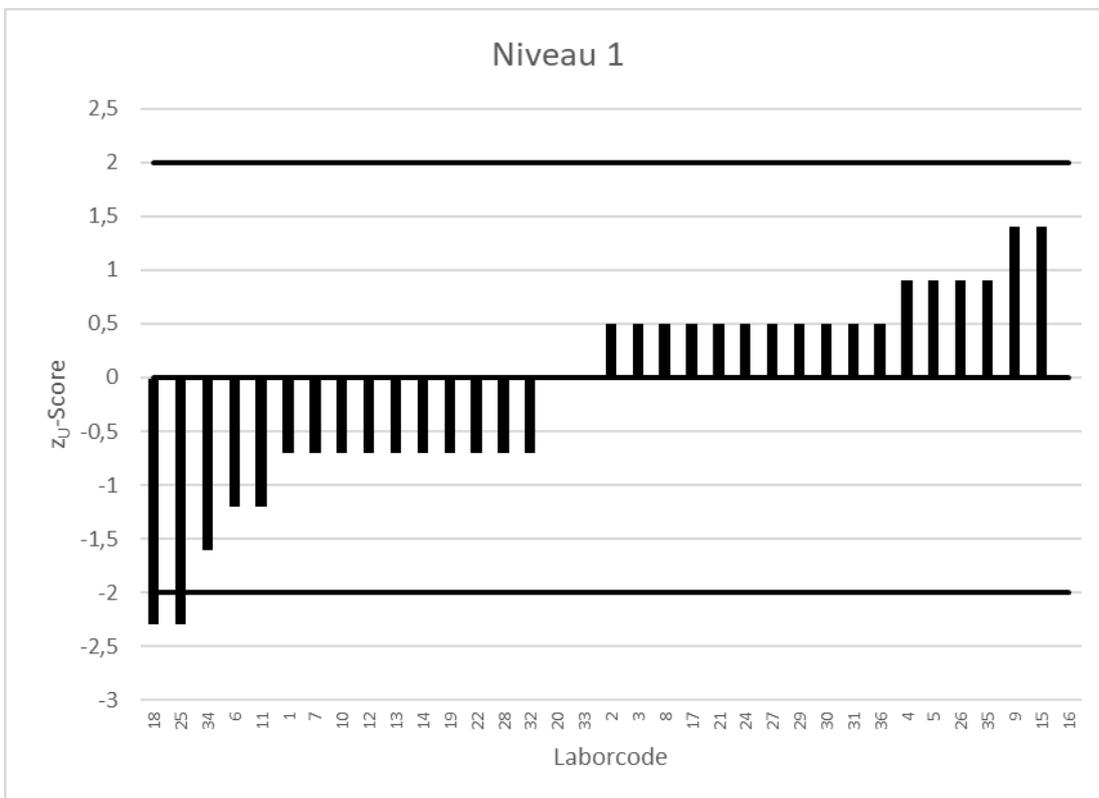
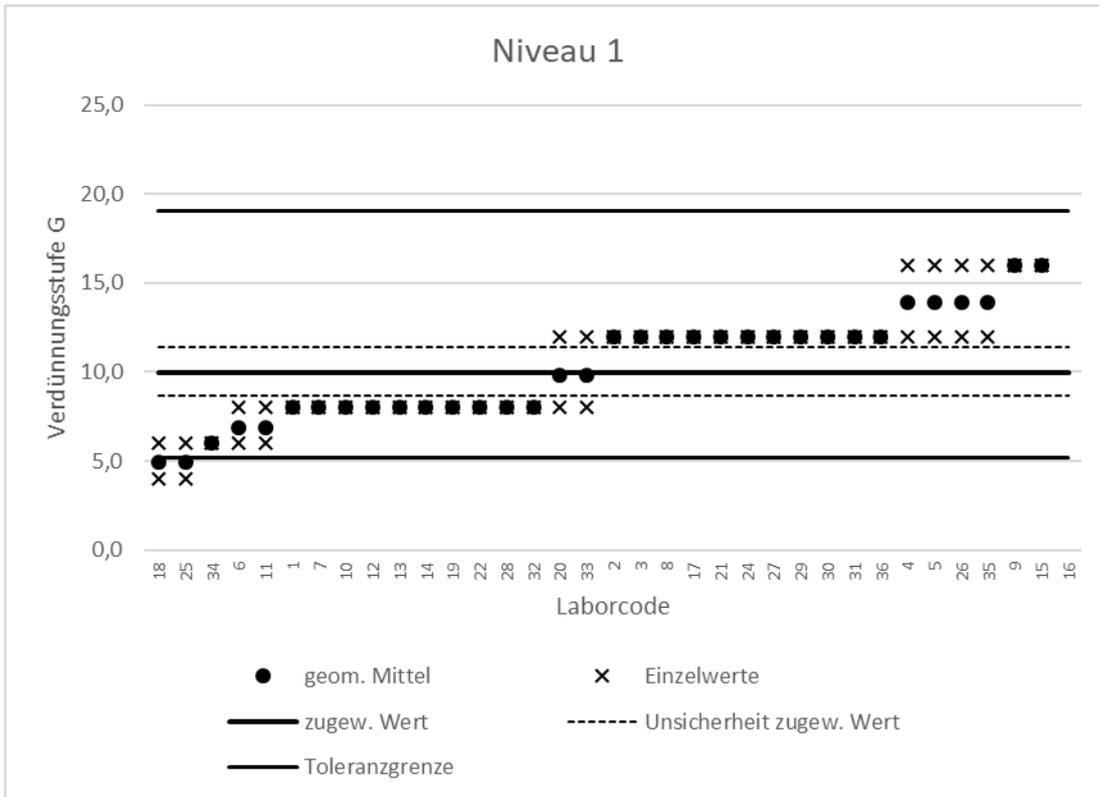
Einzelniveaudarstellungen

Niveau 1:

Code	Ergebnis 1	Ergebnis 2	geom. Mittel	z _U -score	Bewertung**
1	8	8	8	-0,7	e
2	12	12	12	0,5	e
3	12	12	12,0	0,5	e
4	12	16	13,9	0,9	e
5	16	12	13,9	0,9	e
6	8	6	6,9	-1,2	e
7	8	8	8	-0,7	e
8	12	12	12	0,5	e
9	16	16	16,0	1,4	e
10	8	8	8	-0,7	e
11	6	8	6,9	-1,2	e
12	8	8	8	-0,7	e
13	8	8	8,0	-0,7	e
14	8	8	8	-0,7	e
15	16	16	16	1,4	e
16					
17	12	12	12	0,5	e
18	6	4	4,9	-2,3	f
19	8	8	8,0	-0,7	e
20	12	8	9,8	0	e
21	12	12	12	0,5	e
22	8	8	8	-0,7	e
24	12	12	12	0,5	e
25	4	6	4,9	-2,3	f
26	16	12	13,9	0,9	e
27	12	12	12,0	0,5	e
28	8	8	8	-0,7	e
29	12	12	12,0	0,5	e
30	12	12	12	0,5	e
31	12	12	12	0,5	e
32	8	8	8	-0,7	e
33	8	12	9,8	0	e
34	6	6	6,0	-1,6	e
35	16	12	13,9	0,9	e
36	12	12	12	0,5	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des zugewiesenen Werts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k=2, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%, berechnet auf Basis des logarithmierten Werts

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

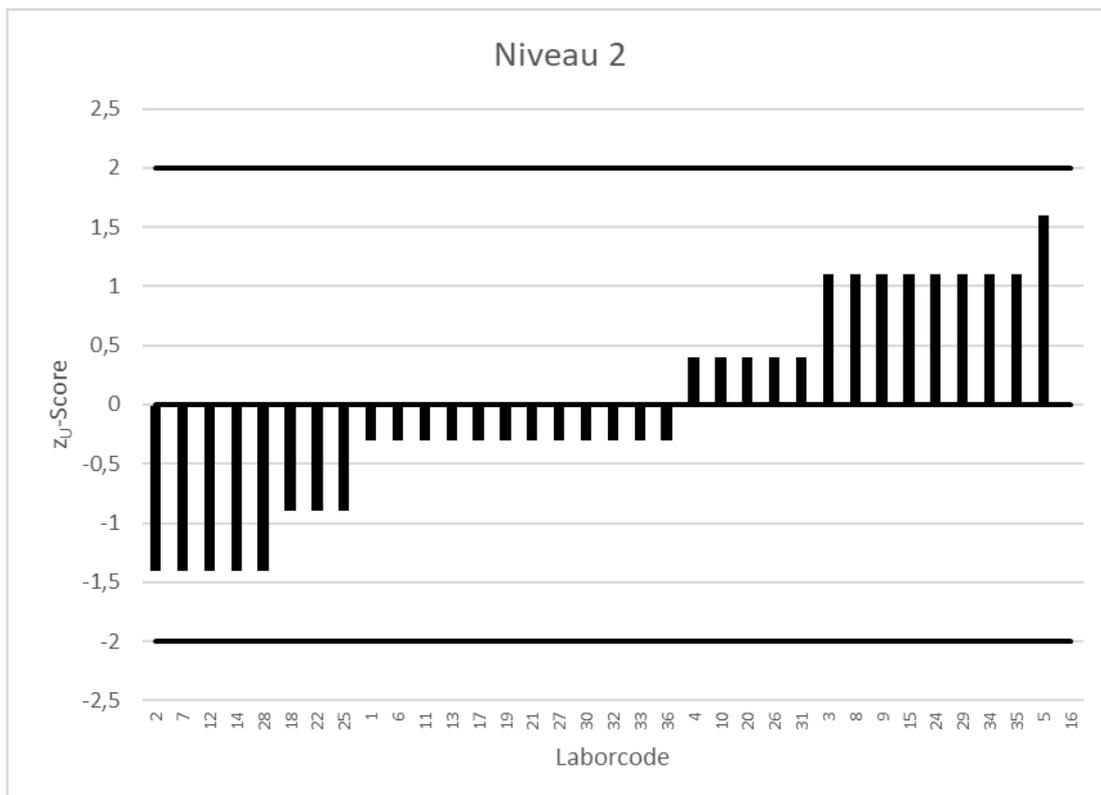
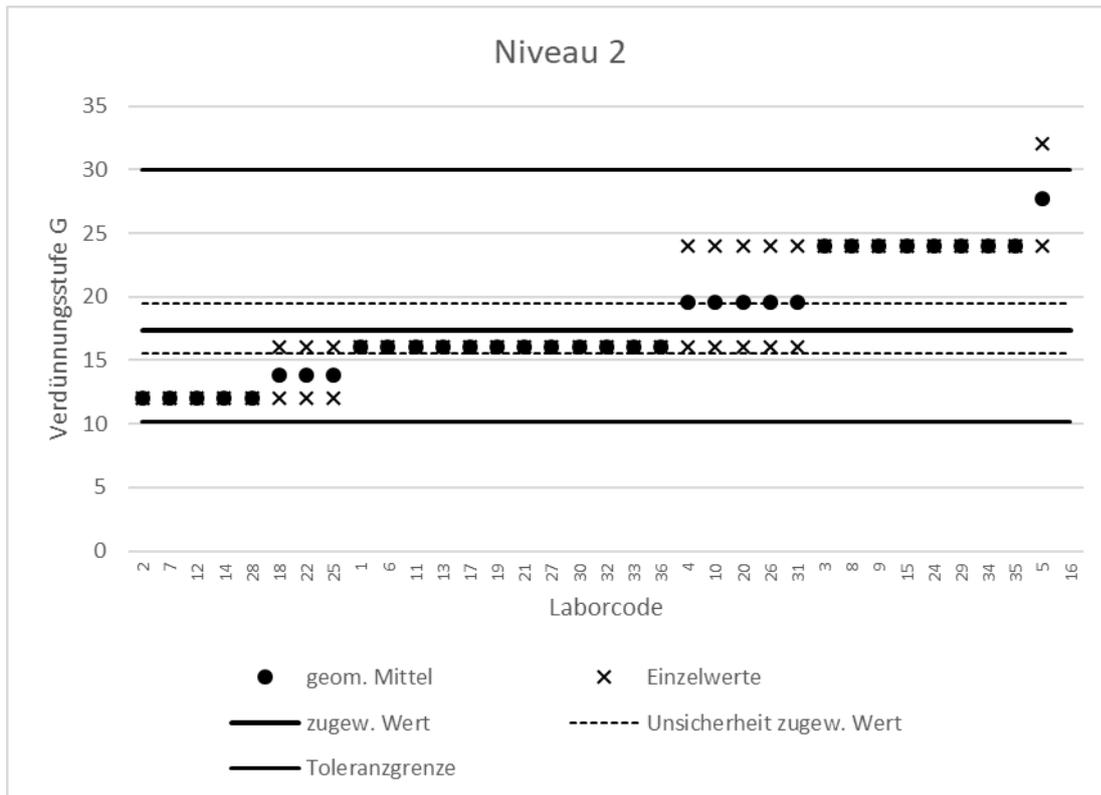


Niveau 2

LÜRV B14	Fischeitest	Niv. 2			
zugewiesener Wert:		17,4 +2,1/-1,9 *			
log(Standardabweichung)		0,1179			
Toleranzgrenze oben:		30,0			
Toleranzgrenze unten:		10,1			
Code	Ergebnis 1	Ergebnis 2	geom. Mittel	z _U -score	Bewertung**
1	16	16	16	-0,3	e
2	12	12	12	-1,4	e
3	24	24	24	1,1	e
4	24	16	20	0,4	e
5	32	24	27,7	1,6	e
6	16	16	16	-0,3	e
7	12	12	12	-1,4	e
8	24	24	24	1,1	e
9	24	24	24,0	1,1	e
10	16	24	20	0,4	e
11	16	16	16,0	-0,3	e
12	12	12	12,0	-1,4	e
13	16	16	16	-0,3	e
14	12	12	12,0	-1,4	e
15	24	24	24	1,1	e
16					
17	16	16	16	-0,3	e
18	16	12	14	-0,9	e
19	16	16	16	-0,3	e
20	24	16	20	0,4	e
21	16	16	16	-0,3	e
22	12	16	13,9	-0,9	e
24	24	24	24	1,1	e
25	12	16	13,9	-0,9	e
26	24	16	20	0,4	e
27	16	16	16,0	-0,3	e
28	12	12	12	-1,4	e
29	24	24	24	1,1	e
30	16	16	16,0	-0,3	e
31	24	16	20	0,4	e
32	16	16	16	-0,3	e
33	16	16	16	-0,3	e
34	24	24	24,0	1,1	e
35	24	24	24	1,1	e
36	16	16	16	-0,3	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des zugewiesenen Werts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k=2, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%, berechnet auf Basis des logarithmierten Werts

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

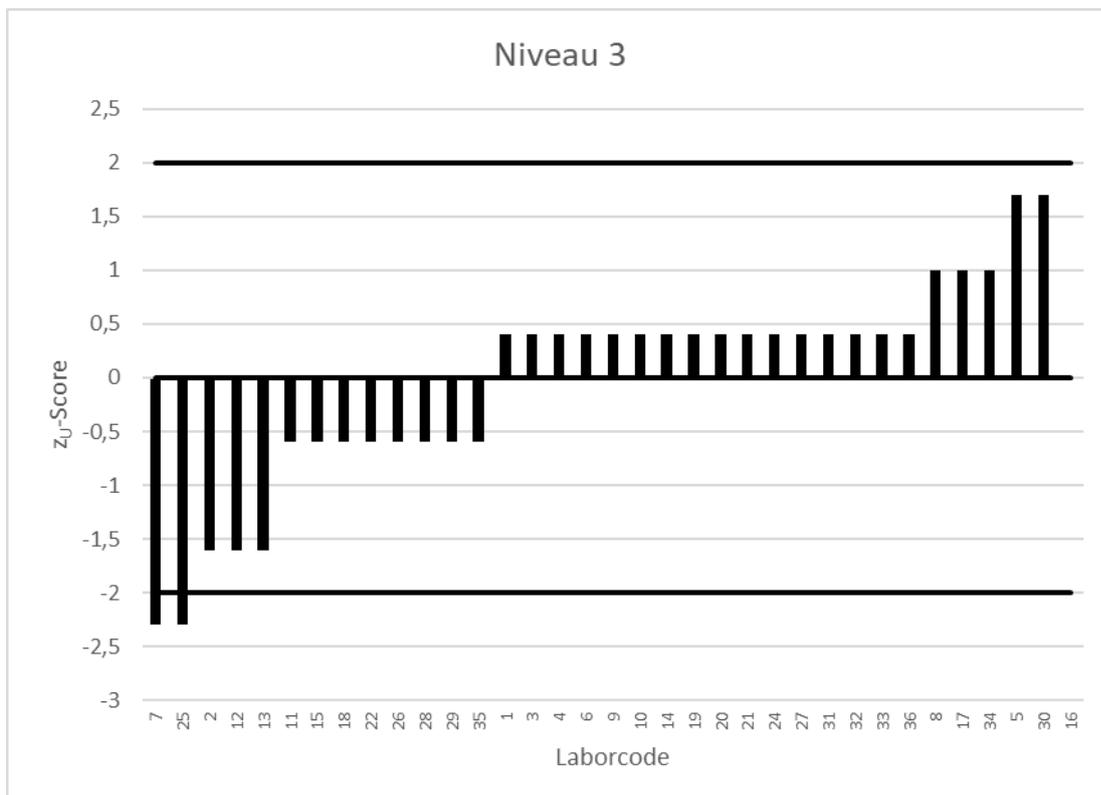
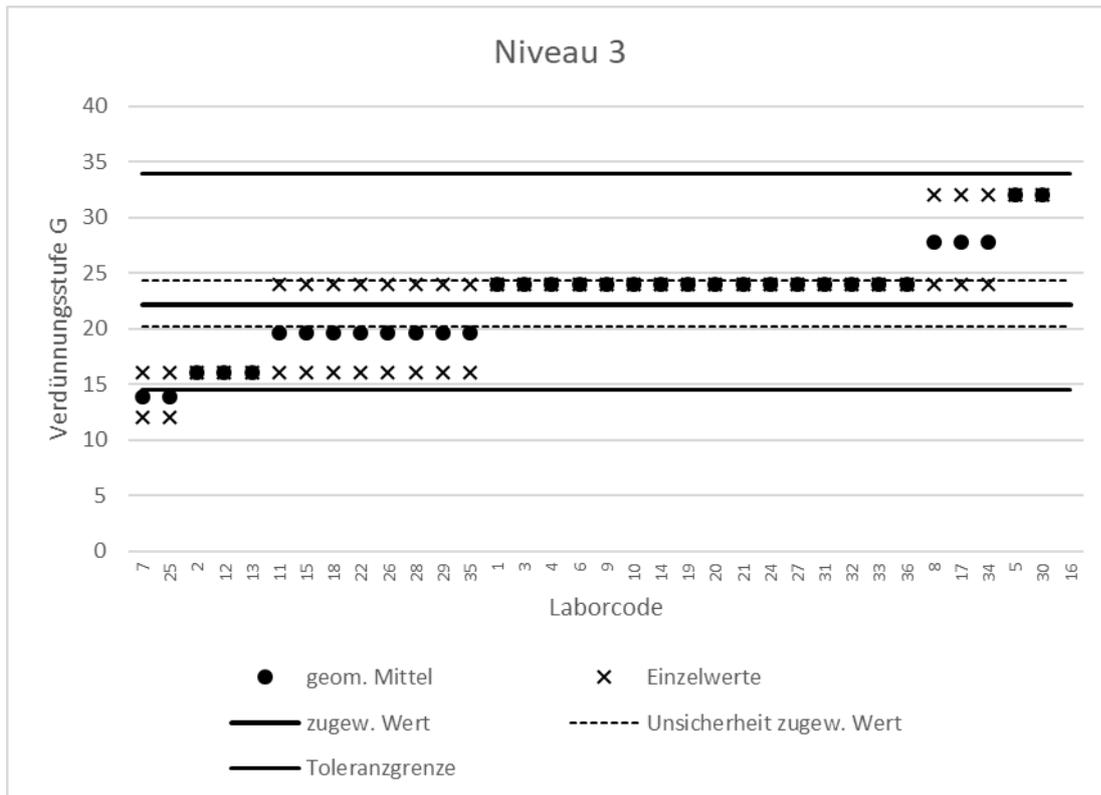


Niveau 3

LÜRV B14	Fischeitest	Niv. 3			
zugewiesener Wert:		22,2 +2,1/-1,9 *			
log(Standardabweichung)		0,0922			
Toleranzgrenze oben:		33,9			
Toleranzgrenze unten:		14,5			
Code	Ergebnis 1	Ergebnis 2	geom. Mittel	z _U -score	Bewertung**
1	24	24	24	0,4	e
2	16	16	16	-1,6	e
3	24	24	24	0,4	e
4	24	24	24	0,4	e
5	32	32	32,0	1,7	e
6	24	24	24	0,4	e
7	12	16	14	-2,3	f
8	32	24	27,7	1	e
9	24	24	24,0	0,4	e
10	24	24	24,0	0,4	e
11	16	24	20	-0,6	e
12	16	16	16	-1,6	e
13	16	16	16	-1,6	e
14	24	24	24,0	0,4	e
15	16	24	20	-0,6	e
16					
17	32	24	28	1	e
18	24	16	20	-0,6	e
19	24	24	24	0,4	e
20	24	24	24	0,4	e
21	24	24	24	0,4	e
22	16	24	20	-0,6	e
24	24	24	24	0,4	e
25	16	12	14	-2,3	f
26	24	16	20	-0,6	e
27	24	24	24,0	0,4	e
28	16	24	20	-0,6	e
29	24	16	19,6	-0,6	e
30	32	32	32,0	1,7	e
31	24	24	24	0,4	e
32	24	24	24	0,4	e
33	24	24	24	0,4	e
34	32	24	27,7	1	e
35	16	24	20	-0,6	e
36	24	24	24	0,4	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des zugewiesenen Werts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k=2, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%, berechnet auf Basis des logarithmierten Werts

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

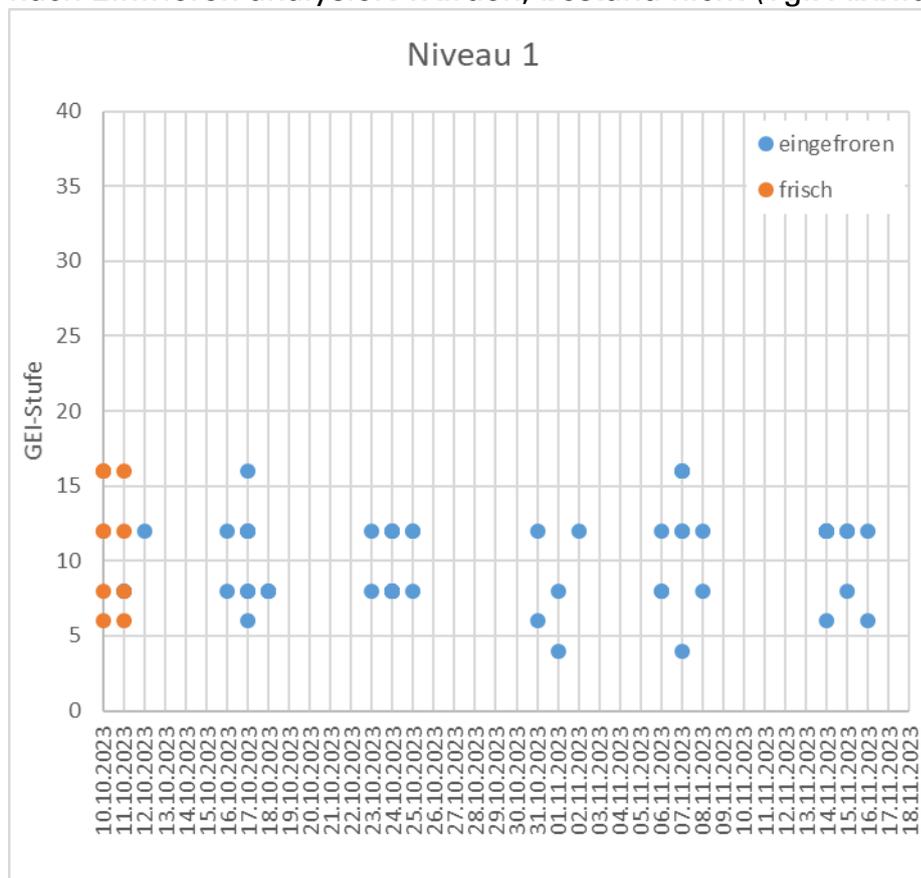


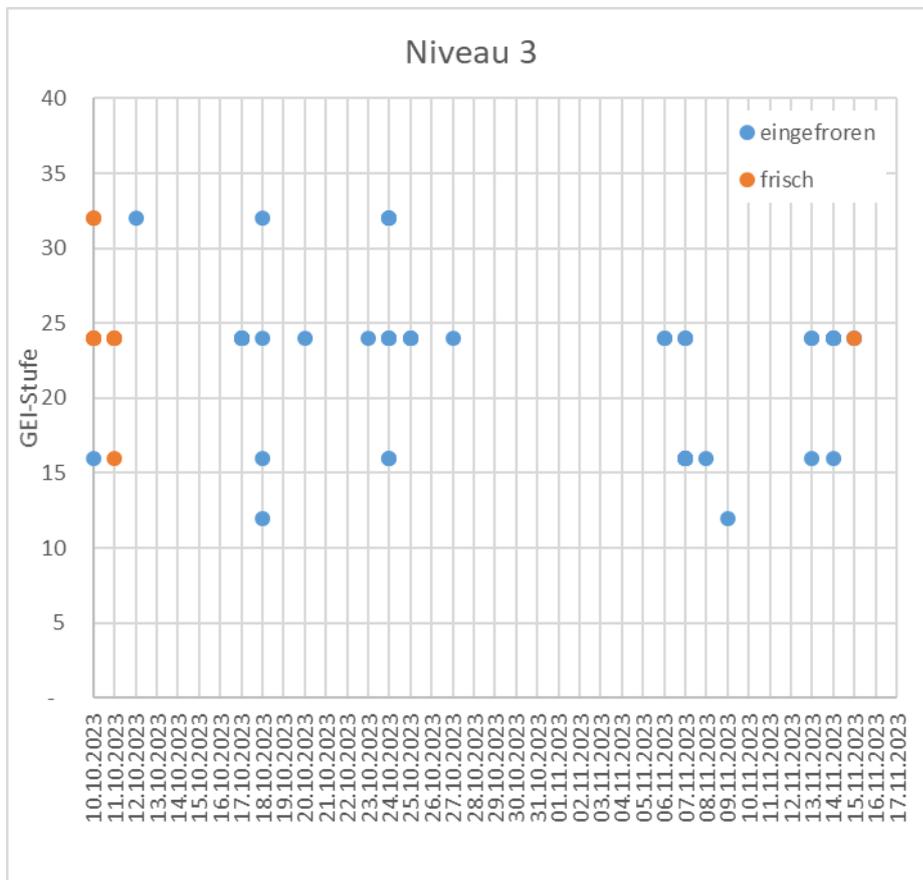
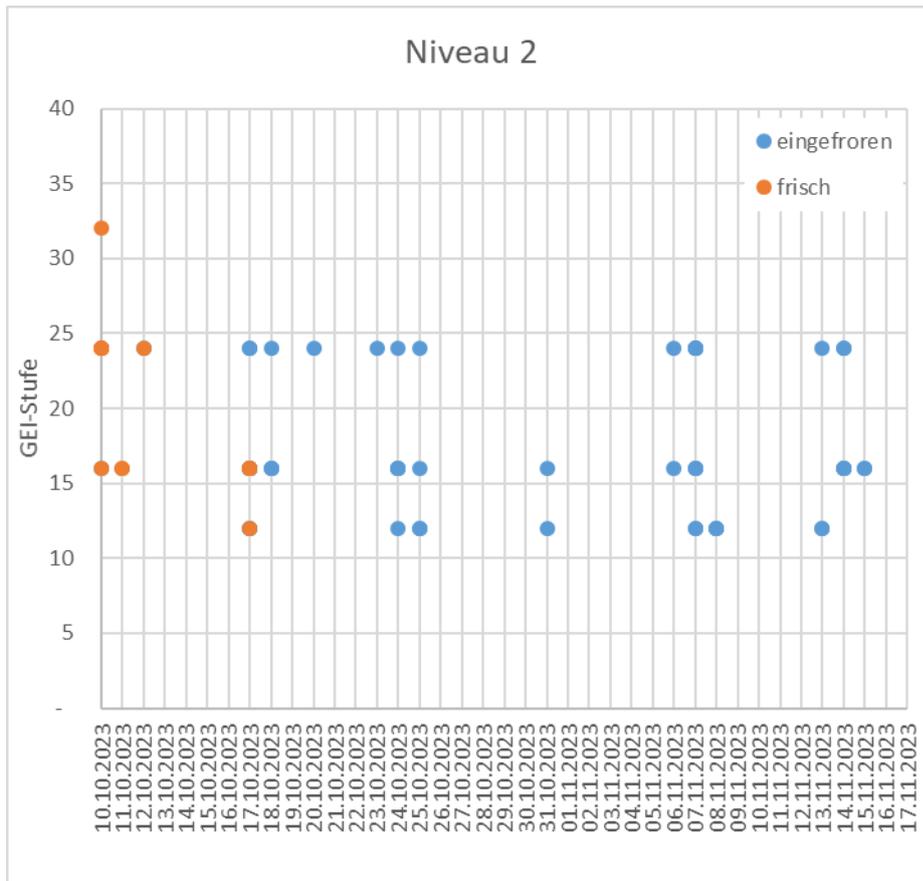
Analyse der frischen Proben versus Analyse der eingefrorenen Proben

Die Teilnehmer hatten die Möglichkeit, die Proben sofort nach Ankunft zu analysieren oder einzufrieren, wobei dies bei der Ergebnisabgabe anzugeben war.

Anzahl Teilnehmer			
Gesamt	Nur sofortige Analyse	Nur Analyse nach Einfrieren	Beides
35	2	24	9

Ein signifikanter Unterschied in Abhängigkeit davon, ob die Proben frisch oder nach Einfrieren analysiert wurden, bestand nicht (vgl. Abbildungen).





9. Internet

Der Bericht ist im Internet im Ringversuchsportal und auf www.aqsbw.de verfügbar.

10. Länderspezifische Hinweise

Baden-Württemberg

Untersuchungsstellen, die nach der "Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über sachverständige Stellen in der Wasserwirtschaft" vom 2. Mai 2001 anerkannt sind, sind zur Teilnahme an diesem Ringversuch entsprechend ihrem Anerkennungsumfang verpflichtet. Es sind die in der Anlage zum Bescheid aufgeführten Analysenverfahren anzuwenden.

Bayern

„Untersuchungsstellen mit einer entsprechenden Zulassung nach LaborV sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen“.

Berlin

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der Eignung für Akkreditierungen/Zulassungen nach der Berliner IndV und für Abwasseruntersuchungen nach § 68 Abs. 1 BWG.

Bremen

Keine

Brandenburg

Untersuchungsstellen, die eine Zulassung für Parameter dieses Ringversuches nach der Untersuchungsstellen-Zulassungsverordnung (UstZulV) vom 17.12.1997 (zuletzt geändert durch Gesetz vom 25.01.2016) zur Untersuchung von Abwasser gemäß § 73 Abs. 1 des Brandenburgischen Wassergesetzes (BbgWG), zur Untersuchung von Indirekteinleitungen gemäß § 74 Satz 1 letzter Halbsatz BbgWG oder zur Untersuchung für die amtliche Überwachung von Abwassereinleitungen gemäß §110 des BbgWG besitzen, sind zur Teilnahme an diesem Ringversuch verpflichtet. Untersuchungsstellen, die eine solche Zulassung beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen.

Hamburg

Gemäß der "Verordnung über Anforderungen an Wasser- und Abwasseruntersuchungsstellen und deren Zulassung" vom 14.07.2015 werden alle Untersuchungsstellen, die eine Zulassung für den Teilbereich 9.1 besitzen bzw. anstreben, aufgefordert, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Es sind die im "Merkblatt zur Zulassung von Messstellen im Wasser- und Abwasserbereich im Bundesland Hamburg" angegebenen Analysenverfahren anzuwenden.

Hessen

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der Eignung für Laboratorien, die nach § 10 (1) 1. EKVO (vom 23. Juli 2010 (GVBl. I S. 257), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 22. November 2017 (GVBl. S. 383) in Hessen zugelassen sind. Im Rahmen des EKVO-Anerkennungsverfahrens in Hessen haben Sie sich verpflichtet: "Regelmäßig an den von der Anerkennungsbehörde oder deren Beauftragte veranlassten Ringversuchen teilzunehmen". Eine Teilnahmepflicht besteht bei diesem Ringversuch für alle Parameter, für die Sie anerkannt sind. Darüber hinaus ist eine freiwillige Teilnahme mit nicht anerkannten Parametern möglich. Laboratorien, die sich im Anerkennungsverfahren gem. EKVO befinden, wird die Teilnahme an diesem Ringversuch dringend nahegelegt. Nach EKVO staatlich anerkannte Laboratorien müssen die Analysenverfahren, für die sie zugelassen sind, anwenden. Die Teilnahme mit abweichenden Verfahren kann nicht berücksichtigt werden.

Mecklenburg-Vorpommern:

Untersuchungsstellen, die mit der behördlichen Überwachung von Abwassereinleitungen beauftragt sind, sollen an dem Länderübergreifenden Ringversuch teilnehmen, sofern sie hierfür Parameter dieses Ringversuches bestimmen. Den übrigen Untersuchungsstellen, die eine

Zulassung aufgrund der Verordnung über die Anerkennung als sachverständige Stelle für Abwasseruntersuchungen (AsSAVO) vom 25. Mai 1994 (GVOBl. M-V S. 645), geändert durch Verordnung vom 11. Februar 2002 (GVOBl. M-V S. 114) besitzen oder beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen. Der erfolgreiche Abschluss wird als Nachweis der externen Qualitätssicherung gemäß § 8 Abs. 3 der Verordnung anerkannt.

Niedersachsen:

„Staatlich anerkannte Untersuchungsstellen der wasser- und abfallrechtlichen Überwachung nach § 125 NWG und § 44 NAbfG sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen, sofern sie für die in diesem Ringversuch geprüften Parameter anerkannt sind. Staatlich anerkannte Untersuchungsstellen müssen hierbei das Verfahren anwenden, für das die Anerkennung erteilt wurde. Das Bestehen des Ringversuchs ist für Laboratorien, die sich im Anerkennungsverfahren befinden, noch keine hinreichende Voraussetzung für die Erlangung der Anerkennung.“

Nordrhein-Westfalen

Untersuchungsstellen mit einer Zulassung nach § 16 Landeskreislaufwirtschaftsgesetz (LKrWG) für den Teilbereich D1 sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen. Untersuchungsstellen, die Abwasser nach Abwasserverordnung bzw. im Rahmen der Selbstüberwachung nach § 59 Landeswassergesetz NRW (LWG NRW) untersuchen, wird empfohlen, an diesem Ringversuch teilzunehmen.

Rheinland-Pfalz

Laut Wassergesetz für das Land Rheinland-Pfalz (Landeswassergesetz - LWG) in der Fassung vom 14. Juli 2015 benötigt der Beauftragte nach § 63 „Selbstüberwachung bei Abwassereinleitung und Abwasseranlagen“ keine besondere Zulassung. Die Eignungsprüfung ist eine zivilrechtliche Angelegenheit zwischen Auftraggeber und Auftragnehmer. Daher bietet sich an, dass die Laboratorien sich notifizieren / akkreditieren lassen, um beim Vertragsabschluss diese Unterlagen vorzuweisen.

Eine Notifizierung ist in Rheinland-Pfalz nicht vorgesehen.

Saarland

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der externen analytischen Qualitätssicherung für Laboratorien, die nach §5 der Eigenkontrollverordnung (EKVO) des Saarlandes zugelassen sind. Für Laboratorien mit einer entsprechenden Zulassung (Teilbereich 9.1 FM Wasser) besteht laut Zulassungsbestimmungen die Pflicht zur Teilnahme am Ringversuch.

Sachsen

- Im Rahmen der behördlichen Abwasseruntersuchung der Landesdirektion Sachsen sind ausschließlich die in der aktuell gültigen Abwasserverordnung-AbwV (Anlage zu § 4) aufgeführten Analysen- und Messverfahren anzuwenden.

-Auftragsanalytik für behördliche Stellen nach § 112 Sächsisches Wassergesetz vom 12. Juli 2013 (SächsGVBl. S. 503), das zuletzt durch Artikel 12 des Gesetzes vom 20. Dezember 2022 (SächsGVBl. S. 705) geändert worden ist, setzt die erfolgreiche Ringversuchsteilnahme für die im Auftrag benannten Parameter voraus.

Sachsen-Anhalt:

Die Teilnahme am Ringversuch bewirkt keinerlei Zulassung oder Auftrag für Wasseruntersuchungen zur behördlichen Überwachung in Sachsen-Anhalt.

Schleswig-Holstein

Untersuchungsstellen (Laboratorien) mit einer Zulassung nach der Landesverordnung über die Zulassung von Wasseruntersuchungsstellen (ZWVO) für den entsprechenden Teilbereich bzw. für die entsprechenden Parameter, sind verpflichtet, sich an diesem Ringversuch zu beteiligen. Die Ergebnisse des Länderübergreifenden Ringversuchs werden als wiederkehrende AQS-Maßnahme für die Zulassung nach ZWVO verwendet.

Thüringen

Die erfolgreiche Teilnahme an diesem Länderübergreifenden Ringversuch ist Voraussetzung für folgende Zulassungen:

1. Thüringer Abwassereigenkontrollverordnung – ThürAbwEKVO vom 23. August 2004, zuletzt geändert durch die Verordnung vom 28. Mai 2019 (GVBl. S. 74, 122)

2. Thüringer Deponieeigenkontrollverordnung – ThürDepEKVO vom 08. August 1994, zuletzt geändert durch Artikel 19 der Verordnung vom 18. Dezember 2018, GVBl. S. 731, 746)

Zur erfolgreichen Teilnahme an diesem Ringversuch sind weiterhin alle Laboratorien verpflichtet, die Auftragsanalytik im zu bewertenden Parameterspektrum für das Thüringer Landesamt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz durchführen bzw. sich dafür bewerben.