

Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit und Zusammenfassung von Trinkwasserqualitätsdaten aus Sicht der Trinkwasseranalytik

Prof. Dr.-Ing. Heinz-Jürgen Brauch

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

website: www.tzw.de / e-mail: brauch@tzw.de

Gliederung

- **Vorgaben der TrinkwV (2001)**
- **Aktivitäten der WVU-Laboratorien**
- **Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit von Messdaten**
- **Messunsicherheit**
- **Dokumentation und Beurteilung von Trinkwasserdaten**
- **Zusammenfassung**

Gesundheitsamt

**Trinkwasserverordnung
(TrinkwV 2001)**

Wasserversorgung

**Untersuchungsstelle
(Labor)**

Trinkwasseranalytik (TrinkwV 2001)

- **Roh- und Trinkwasser**
- **Mikrobiologische Untersuchungen (Anlage 1)**
- **Chemische Untersuchungen (Anlage 2)**
- **Weitere Untersuchungen (Anlage 3)**
- **Umfang und Häufigkeit von Untersuchungen (Anlage 4)**
- **Spezifikationen für die Analyse der Parameter (Anlage 5)**

Moderne Trinkwasseranalytik (TrinkwV 2001)

- **Sensorische Verfahren**
(Geruch, Geschmack, Färbung, Trübung)
- **Elektrochemische Verfahren**
(pH-Wert, Sauerstoff, Fluorid ...)
- **Titrimetrische Verfahren**
(Säure- und Basekapazität ...)
- **Photometrische Verfahren**
(Ammonium, Nitrit, Cyanid ...)
- **Atomspektrometrische Verfahren**
(Hauptgruppen- und Spurenelemente)
- **Ionenchromatographische Verfahren**
(Chlorid, Sulfat, Nitrat, Bromat, ...)
- **Gaschromatographische Verfahren**
(Halogenkohlenwasserstoffe, Benzol, Pestizide ...)
- **Flüssigkeitschromatographische Verfahren**
(PAK, Pestizide ...)

Moderne Trinkwasseranalytik (TrinkwV 2001) - Voraussetzungen

- **Gut ausgebildete und kompetente Mitarbeiter**
- **Modern ausgestattete Laborräume**
- **Moderne und funktionsfähige Analysengeräte**
- **Akkreditierung (Probenahme und Analytik)**
- **Sachkundige Beurteilung der Messwerte**
- **Fachliches und wissenschaftliches Verständnis der Wasserchemie und -analytik**

Untersuchungen einschließlich der Probenahmen dürfen nur von solchen Untersuchungsstellen durchgeführt werden, die

- **nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik arbeiten,**
- **über ein System der internen Qualitätssicherung verfügen,**
- **sich mindestens einmal jährlich an externen Qualitätssicherungsprogrammen erfolgreich beteiligen,**
- **über für die entsprechenden Tätigkeiten hinreichend qualifiziertes Personal verfügen und**
- **eine Akkreditierung durch eine hierfür allgemein anerkannte Stelle erhalten haben.**

Parameter, für die ...

Analyseverfahren
spezifiziert sind



Mikrobiologische Parameter

Verfahrenskenndaten
spezifiziert sind



Physikalisch-chemische
Parameter

kein Analyseverfahren
spezifiziert ist



Färbung, Geruch, Geschmack,
Organisch gebundener
Kohlenstoff,
Trübung

Parameter	Richtigkeit in % des Grenzwertes (Anmerkung 1)	Präzision in % des Grenzwertes (Anmerkung 2)	Nachweisgrenze in % des Grenzwertes (Anmerkung 3)	Bedingungen	Anmerkung
Acrylamid				anhand der Produktspezi- fikation zu kontrollieren	
Aluminium	10	10	10		
Ammonium	10	10	10		
Antimon	25	25	25		
...					
Benzo-(a)-pyren	25	25	25		
...					
Pflanzenschutz- mittel und Biozidprodukte	25	25	25		6
Polyzyklische aromatische Kohlenwasser- stoffe	25	25	25		7
...					

		Grenzwert/ Anforderung
Färbung	→ SAK 436 nm	0,5 m ⁻¹
Geruch	→ Geruchsschwellenwert	2 bei 12°C 3 bei 25°C
Geschmack	→ Für den Verbraucher annehmbar und ohne anormale Veränderung	
Organisch gebundener Kohlenstoff	→ TOC	Ohne anormale Veränderung
Trübung	→ Streulichtmessung	1,0 NTU Ausgang Wasserwerk

DVGW - Fachgremien Wasser

- **LK 1 Wasserwirtschaft/Wasserwerke**
 - **GTK Wassergüte**
(Trinkwasser- und Gewässerbeschaffenheit, Hygiene, Desinfektion, Werkstoffe im Kontakt mit Trinkwasser, gesetzliche Anforderungen)
 - **PK Analytik**
(chemische Analytik, analytische Qualitätssicherung, aktuelle Problemstoffe, Bewertung)
 - **PK Mikrobiologie**
- **LK 2 Wasserversorgungssysteme**
- **LK 3 Wasserverwendung**

Qualitätsmanagement für Trinkwasser- untersuchungen

- **Analytik (Probenahme, Transport und Lagerung, quantitative Bestimmung der Parameter, Plausibilisierung, Dokumentation)**
- **Beurteilung und Bewertung der Analyse-
ergebnisse**
(wasserchemische Grundlagen und Korrelationen, Erfahrungswerte, rechtliche und gesetzliche Vorgaben)

Aufgaben moderner Wasserlaboratorien

- **Eingangskontrolle** (Rohwasser, Vorfeldmessenstellen)
- **Interne Betriebskontrolle** (Betriebsmittel, Aufbereitung, Versuchsanlagen)
- **Produktkontrolle** (Verteilungsnetz, Hausinstallation)
- **Stör- und Unfallmanagement**
- **Beratung** (Betrieb, Geschäftsleitung)
- **Kompetenzstelle** (Kunden, Behörden)

DVGW-Regelwerk

- **Wasser-Information Nr. 63 (Februar 2007)**
Qualitätssicherungsmaßnahmen für mikrobiologische Untersuchungen im Wasserwerkslabor
- **Technische Mitteilung W 261 (April 2005)**
Leitfaden für die Akkreditierung von Trinkwasserlaboratorien
- **Wasser-Information Nr. 64 (Januar 2002)**
Wasserlaboratorien in den Wasserversorgungsunternehmen
- **Wasser-Information Nr. 59 (Juli 1999)**
Verfahrenskennndaten der chemischen Analytik in der EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch

Anlage zur Akkreditierung

DACH Deutsche Akkreditierungsstelle Chemie GmbH

Anlage zur Akkreditierungsurkunde DAC-PL-0142-01-10 (15.09.2006)

Die Akkreditierung ist gültig bis: 14.09.2011

Urkundeninhaber:

DVGW-

**Technologiezentrum Wasser (TZW)
Abteilung Analytik und Mikrobiologie
Karlsruher Str. 84**

76139 Karlsruhe

Prüfungen im Bereich

- Chemie
- Biologie

Prüfarten

- Gaschromatographie
- HPLC / IC
- Photometrie
- Unspezifische und Spezifische Kultivierungsverfahren

Einzelne Prüfverfahren der

- Atomspektrometrie
- Sensorik
- Elektrochemischen Verfahren
- Probenahme Wasser
- Atomspektrometrie
- Summenparameter

Verfahren der Trinkwasserverordnung 2001

Probenahme (Roh- und Trinkwasser)

- nach § 15 Abs. 4 TrinkwV 2001 muss die Probenahme unter Akkreditierungsbedingungen erfolgen
- fachliche Kompetenz des Probenehmers
 - Probenahmeplan
 - Probenahmeprotokoll
 - geeignete Gerätschaften (Pumpen, Schläuche, Behältermaterialien)
 - vor Ort-Messungen

Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit von Messdaten

- (Akkreditierung)
- (genormte und) validierte Analysenverfahren
- Angaben zu Richtigkeit und Präzision sowie Bestimmungsgrenze (BG) des Verfahrens
- Berücksichtigung von Matrixeffekten (Trinkwasser, Oberflächenwasser, Abwasser)
- Erfahrung / Know how
- Plausibilisierung

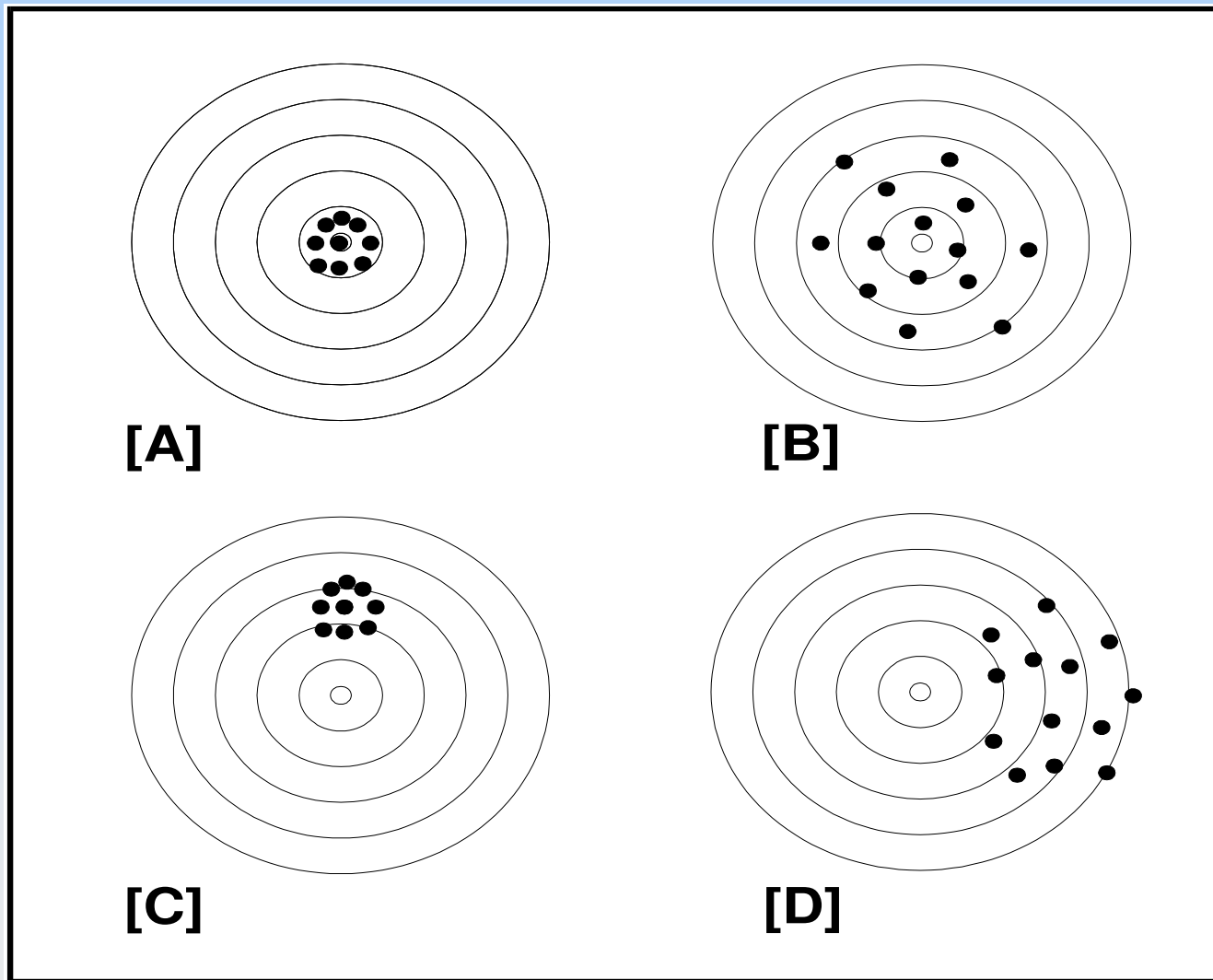
Verfahrenskenndaten / Begriffe

→ für die analytische Praxis zur Qualitätssicherung relevant

- Genauigkeit (Gesamtabweichung)
- Richtigkeit (systematische Abweichung)
- Präzision (zufällige Abweichung) \triangleq Messunsicherheit
- Nachweisgrenze / Bestimmungsgrenze
- Arbeitsbereich
- Linearität
- Validierung

Verfahrenskennndaten (Trinkwasser) - Beispiele

	Grenzwert	Richtigkeit	Präzision	Bestimmungsgrenze (DIN 32645)
Ammonium (Photometrie)	0,5 mg/L	10 % (bis 6 %)	10 % (bis 5 %)	0,05 mg/L (0,05 mg/L)
Blei (AAS)	0,01 mg/L	10 % (bis 7 %)	10 % (bis 7 %)	0,001 mg/L (0,0007 mg/L)
Atrazin (GC)	0,1 µg/L	25 % (bis 13 %)	25 % (bis 16 %)	0,025 µg/L (0,01 µg/L)
Nitrat (IC)	50 mg/L	10 % (bis 1,5 %)	10 % (bis 1,5 %)	5 mg/L (1 mg/L)



Präzision \triangleq Messunsicherheit

- Wiederholbedingungen
Anwendung desselben Verfahrens am identischen Untersuchungsobjekt im **selben** Labor durch **denselben** Bearbeiter mit **derselben** Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen
 - Vergleichbedingungen
Anwendung desselben Verfahrens an identischen Untersuchungsobjekten in **verschiedenen** Labors mit **verschiedenen** Geräteausrüstungen
- **Vergleichbarkeit von Messdaten in der Praxis?**

Beispiele - BROMAT

- Zum Teil genormte Analysenverfahren vorhanden
 - Photometrische und chromatographische Verfahren im Einsatz → am besten IC/ICP-MS Kopplung
 - Zweifelsfreie Identifizierung (MS) und Quantifizierung
 - Abschätzung der Messunsicherheit
 - Anforderungen der TrinkwV (2001)
Grenzwert: 0,01 mg/L
Richtigkeit und Präzision: 25 %
Nachweisgrenze/Bestimmungsgrenze: 25 %
- **Vergleichbarkeit der Messdaten bei verschiedenen Analysenverfahren eingeschränkt**

Beispiele - PFLANZENSCHUTZMITTEL

- Genormte und validierte Analysenverfahren vorhanden (nicht für alle Wirkstoffe und Metabolite)
 - Referenzsubstanzen
 - Apparative Ausstattung
 - Zweifelsfreie Identifizierung (MS) und Quantifizierung
 - Abschätzung der Messunsicherheit
 - Anforderungen in der TrinkwV (2001)
Grenzwert: 0,1 µg/L
Richtigkeit und Präzision: 25 %
Nachweisgrenze/Bestimmungsgrenze: 25 %
- **Vergleichbarkeit der Messdaten nicht immer gegeben**

Messunsicherheit (Überlegungen des DVGW-PK „Analytik“)

- Abschätzung der Messunsicherheit grundsätzlich erforderlich → Vorgaben der TrinkwV (2001)
 - Angaben auf Prüfberichten nicht zielführend
 - Messunsicherheit und erweiterte Messunsicherheit beziehen sich auf den jeweiligen Grenzwert der TrinkwV (2001)
 - Tabelle mit Angabe der Messunsicherheit für Trinkwasserparameter sinnvoll
- **Bewertung von Grenzwertüberschreitungen**

„Kritische“ Parameter bei Trinkwasseruntersuchungen

→ Grenzwert-Überschreitungen möglich

Wasserversorgungsanlage/ Verteilungsnetz

- Coliforme Bakterien
- Koloniezahl (KZ)
- Nitrat
- Pflanzenschutzmittel (PSM)
- Eisen/Mangan/Trübung
- pH/Aluminium

Hausinstallation/Zapfhahn

- Kupfer/Nickel
- Blei
- Koloniezahl (KZ)
- Eisen

Darstellung und Dokumentation der Analyseergebnisse (1)

Ein Analysenformular muss folgende Angaben umfassen:

- Vollständige Adresse des Laboratoriums
- Eindeutige und korrekte Bezeichnung des Auftraggebers
- Eindeutige Bezeichnung der Probenahmestelle
- Datum der Probenahme/Name des Probenehmers/EDV-Nummer
- Angaben zum Analysenumfang (z. B. TrinkwV 2001, Anlage 2)
- Angaben zu den verwendeten Analyseverfahren (z. B. DIN EN ISO)
- Datum der Erstellung des Analysenformulars
- Unterschrift bzw. Kürzel des Laborverantwortlichen

optional

- Grenzwerte der TrinkwV 2001

Darstellung und Dokumentation der Analyseenergebnisse (2)

→ Reihenfolge der chemischen Parameter ist nicht festgelegt.

Vorschlag:

1. Gemäß TrinkwV 2001
(routinemäßige/periodische Untersuchungen)
2. Reihenfolge aus wasserchemischer Sicht
 - Allgemeine Parameter (Färbung, Trübung, Temperatur etc.)
 - Calcit-Parameter (pH-Wert, Säure- und Basekapazität etc.)
 - Kationen (Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium ...)
 - Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat ...)
 - Summarische organische Parameter (TOC, DOC, SAK(254) ...)
 - Schwermetalle bzw. Spurenelemente
 - Organische Einzelstoffe (LHKW, PAK, Pestizide ...)

Prüfbericht

Auftraggeber:	Fa. Mustermann
----------------------	----------------

Probenahmestelle	PN-Datum	Probenehmer		EDV-Nummer		
...		2007...		
Parameter	Ergebnis	Einheit	BG	TrinkwV-GW	Verfahren	
Physikalisch-Chemische Vollanalyse						
Färbung, qualitativ	ohne	-			DIN EN ISO 7887	
Trübung, qualitativ	ohne	-			DIN EN 27027	
Geruch, qualitativ	ohne	-			DEV-B1/2	
Färbung, 436 nm	< BG	1/m	0,1	0,5	DIN EN ISO 7887	
Trübung, quantitativ	0,07	FNU	0,01	1,0	EN ISO 27027	
Trübung, quantitativ (anges.)	-	FNU	0,01		EN ISO 27027	
Fassungstemperatur	14,5	°C	0		DIN 38404-C4	
Leitfähigkeit (bei 25 °C)	63,1	mS/m	0		DIN EN 27888	
Sauerstoff	8,4	mg/L	0,5		DIN EN 25813/14	
pH-Wert bei Fassungstemp.	7,40	-	0		DIN 38404-C10-R3	
pH-Wert n. Calcit-Sätt. b. T-Fassung	7,20	-	0		DIN 38404-C10-R3	
pH-Wertabweichung vom Gleichgewicht	0,20	-	0		DIN 38404-C10-R3	
Säurekapazität bis pH 4,3 ($K_{S\ 4,3}$)	5,10	mmol/L	0,01		DIN 38409-H7	
Temperatur ($K_{S\ 4,3}$)	19,0	°C	0		DIN 38404-C4	
Basekapazität bis pH 8,2 ($K_{B\ 8,2}$)	0,51	mmol/L	0,005		DIN 38409-H7	
Temperatur ($K_{B\ 8,2}$)	20,0	°C	0		DIN 38404-C4	
Härte (Summe Ca- u. Mg-Ionen)	3,18	mmol/L	0		DIN 38409-H6	
Härte °dH	17,8	°dH	0		Berechnung	
Sättigungsindex	0,28	-	0		DIN 38404-C10-R3	
Calcitlösekapazität	-	mg/L	1	5	DIN 38404-C10-R3	
Calcitabscheidekapazität	22	mg/L	1		DIN 38404-C10-R3	

Prüfbericht

Probenahmestelle	PN-Datum	Probenehmer		EDV-Nummer		
...		2007...		
Parameter	Ergebnis	Einheit	BG	TrinkwV-GW	Verfahren	
Calcium	112	mg/L	0,5		DIN EN ISO 11885	
Magnesium	9,3	mg/L	0,5		DIN EN ISO 11885	
Natrium	9,3	mg/L	0,3	200	DIN EN ISO 11885	
Kalium	1,5	mg/L	0,3		DIN EN ISO 11885	
Ammonium	< BG	mg/L	0,01	0,5	DIN 38406-E23-2	
Eisen	< BG	mg/L	0,01	0,2	DIN EN ISO 11885	
Mangan	< BG	mg/L	0,005	0,05	DIN EN ISO 11885	
Aluminium, gesamt	< BG	mg/L	0,02	0,2	DIN EN ISO 11885	
Aluminium, gelöst	-	mg/L	0,02		DIN EN ISO 11885	
Chlorid	18,6	mg/L	1	250	DIN EN ISO 10304-1	
Nitrat	3,9	mg/L	0,5	50	DIN EN ISO 10304-1	
Nitrit	< BG	mg/L	0,01	0,5	DIN EN ISO 13395	
Sulfat	59,7	mg/L	1	240	DIN EN ISO 10304-1	
Phosphat, gesamt	< BG	mg/L	0,01		DIN EN 1189	
Silikat (als Si)	5,3	mg/L	0,1		DIN EN ISO 11885	
Gesamter org. geb. Kohlenstoff TOC	0,78	mg/L	0,3		DIN EN 1484	
Spektr. Absorptionskoeffizient SAK ₂₅₄	1,4	1/m	0,1		DIN 38404-C3	

Bemerkung:

BG = Bestimmungsgrenze
 Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchte Probe.

Karlsruhe, den

 Gruppenleiter

Beurteilung von Analyseergebnissen

Prüfen auf

- **Vollständigkeit der Parameter und Ergebnisse**
- **Einhaltung der Grenzwerte (bzw. Warn-/Richtwerte)**
- **Elektroneutralität (Ladungsbilanz)**
- **Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht**
- **Wasserchemische Korrelationen (z. B. oxidierende/reduzierende Verbindungen)**
- **Plausibilität**
- **Besondere Auffälligkeiten**

Zusammenfassung

- Vergleichbarkeit der Messdaten (Roh- und Trinkwasser) zum Teil deutlich verbessert
- Ringversuche sehr effizient zur Qualitätsverbesserung
- Fachliche Kenntnisse bei einigen Laboratorien zum Teil nicht vorhanden
- Wirtschaftliche Zwänge (Kostendruck) vermeiden
- Behörden verantwortlich für Qualitätsüberwachung