

2. Westfälische Trinkwassertagung

Verlässliche Wasseranalytik - Bedeutung und Nutzen für den Wasserversorger

*Dr. Ulrich Borchers
23. September 2015, Paderborn*



IWW RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR
WASSERFORSCHUNG GEMEINNÜTZIGE GMBH

Institut an der

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN



- **Einleitung**
- **Voraussetzungen zur Trinkwasseranalytik**
 - Akkreditierung, Zulassung, sonstige Kriterien
- **Probenahme**
 - Zusammenarbeit zwischen Labor und WVU
- **Qualitätssicherung**
 - Was verlangt die TrinkwV?
 - Wo gibt es Unterschiede?
- **Aussagekraft der Daten**
 - Bakterien im Netz oder Laborfehler?
 - Datenmüll oder aussagefähige Zeitreihen?
- **Fazit**

Einleitung (1)

- **Verlässliche, genaue, flexible und schnelle Analytik ist Voraussetzung für**
 - sichere Trinkwasserversorgung
 - gewohnt hohe Verbrauchersicherheit

- **Kann der Wasserversorger der Analytik nicht trauen**
 - steuert er im „Blindflug“
 - kann er den Pflichten nach TrinkwV ggf. nicht nachkommen
 - Ist das dafür bezahlte Geld verschwendet



Einleitung (2)

■ Falsch negative Ergebnisse

- d.h. Grenzwertverletzung nicht erkannt
- **schaden dem Verbraucher**



■ Falsch positive Ergebnisse

- d.h. Grenzwertverletzung liegt nicht vor
- **schaden dem Wasserversorger (Renommee) zum Teil enorm**

■ Falsche Konzentrationsangaben

- schaden ggf. in Grenzwertnähe
- Probleme bei Bewertungen der Aufbereitung

Meldung Lippische Landeszeitung (09.07.15)

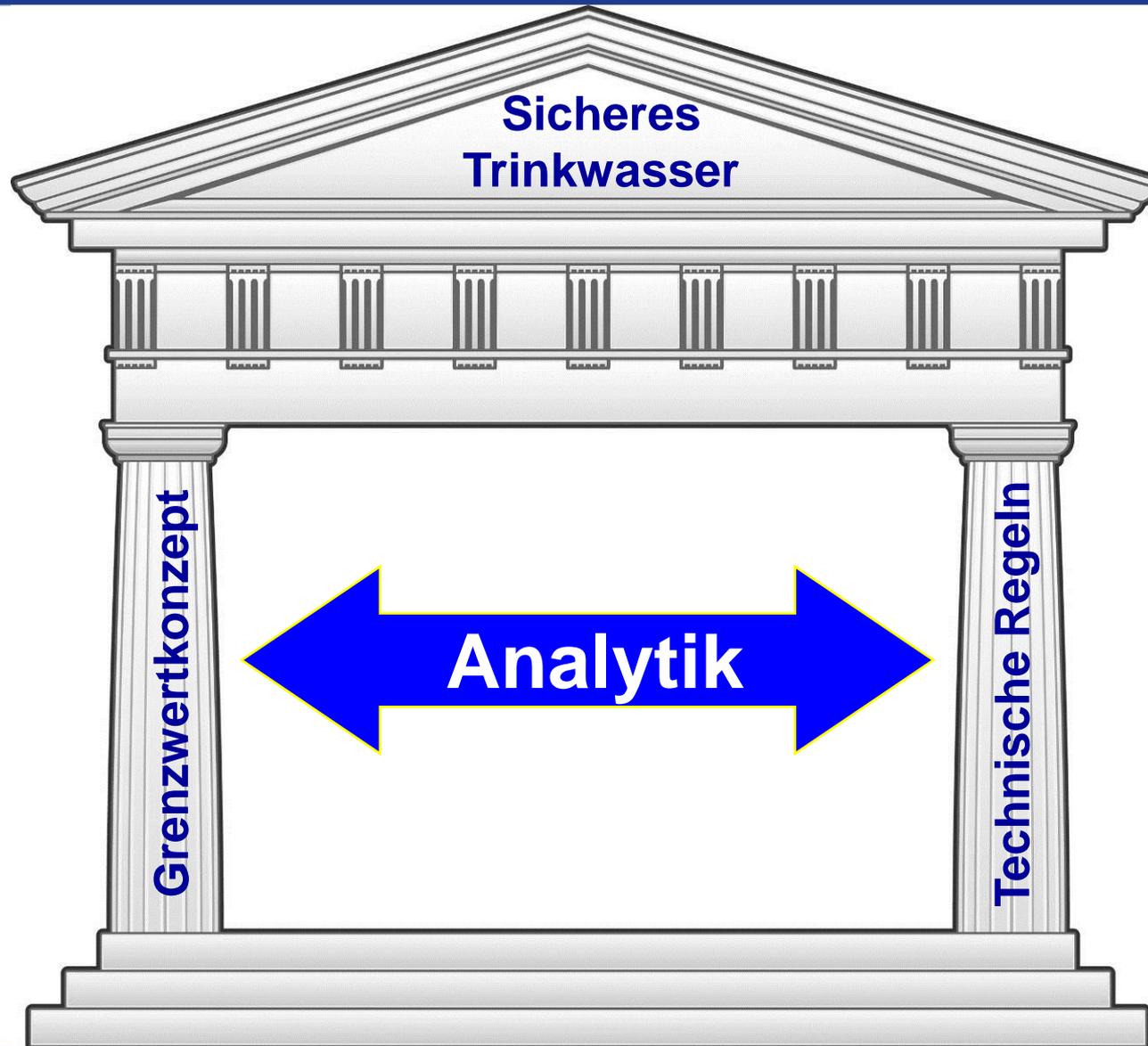


Die Ursache ist noch unklar. In Herforder Trinkwasserproben wurden Keime entdeckt. (© picture alliance/dpa)



Herford. Bei routinemäßigen Trinkwasserproben im Herforder Stadtgebiet ist im Labor des Kreisgesundheitsamtes eine Belastung mit Keimen festgestellt worden. „Wir können nicht mit hundertprozentiger Sicherheit sagen, woher die Verunreinigung stammt. Es könnte sein, dass lediglich die Petrischalen im Labor fehlerhaft waren – aber es muss eben nicht so sein“, sagt Marie-Luise Kluger, die Leiterin des für

Die Säulen des sicheren Trinkwassers (TrinkwV 2012)



- **Einleitung**
- **Voraussetzungen zur Trinkwasseranalytik**
 - Akkreditierung, Zulassung, sonstige Kriterien
- **Probenahme**
 - Zusammenarbeit zwischen Labor und WVU
- **Qualitätssicherung**
 - Was verlangt die TrinkwV?
 - Wo gibt es Unterschiede?
- **Aussagekraft der Daten**
 - Bakterien im Netz oder Laborfehler?
 - Datenmüll oder aussagefähige Zeitreihen?
- **Fazit**

§ 14 Untersuchungspflichten

- **(1) Untersuchungspflicht der Eigenkontrolle beim WVU (= UsI)**
 - Nachweispflicht, dass TrinkwV eingehalten wird
 - Häufigkeit und Umfang der Untersuchung muss vom UsI kontrolliert werden
- **(6) Der UsI hat die Untersuchungen ... durch eine Untersuchungsstelle durchführen zu lassen, die nach § 15 Absatz 4 zugelassen ist**
- **Verstöße sind Ordnungswidrigkeiten**
 - sekundäre Konsequenzen sind nicht ausgeschlossen (z.B. Nicht-Erkennung einer GWÜ)

§ 15 Untersuchungsstellen

- **Untersuchungen einschl. der Probennahmen ... dürfen nur von Laboratorien durchgeführt werden, die**
 - die Vorgaben nach Anlage 5 (Verfahrenskenndaten) einhalten
 - 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 Personal verfügen, das für die entsprechende Tätigkeit hinreichend qualifiziert ist, und
 - durch eine nationale Akkreditierungsstelle eines Mitgliedstaates der EU akkreditiert sind
- **Zulassung auf Antrag beim LANUV NRW**
 - LANUV prüft Einhaltung der Vorschriften



Wie kann der Wasserversorger prüfen?

■ Bei der Ausschreibung von Analysen

- Gültigen Zulassungsbescheid des Labors anfordern
- Ggf. Kopie der Akkreditierungsurkunde
- Darauf achten, dass alle Parameter akkreditiert sind

■ Im Bedarfsfall auch im Internet einsehbar

- Z.B. NRW-Liste
- www.lanuv.nrw.de/analytik/trinkw_rv/tw_ustellen.htm
- Labor muss nicht in NRW zugelassen sein
- Zulassung gilt bundesweit

Lesezeichen

- Trinkwasseruntersuchungsstellen nach § 15.4 TrinkwV mit Laborstandort in NRW
 - Laborliste Übersicht
 - Anhang: Liste der akkreditierten Parameter

Landesamt für Natur,
Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen



TZL-MiTec GmbH Georg-Weerth-Straße 20 32756 Detmold 05231/999-219	<i>Leiter</i> Frau Prof. Dr. B. Becker <i>Anorg.</i> <i>Organik</i> <i>Mikrob.</i> Frau Dipl.-Ing. S. Siekmann <i>Qual.-Sich.</i> Frau G. Moeller-Hübert	<i>Akkreditierungsnummer:</i> DAP-PL-3126.00	<i>Umgangsgenehmigung Krankheitserreger:</i> § 44 <i>TEIS Format:</i>
--	--	---	---

Akkreditierte Parameter

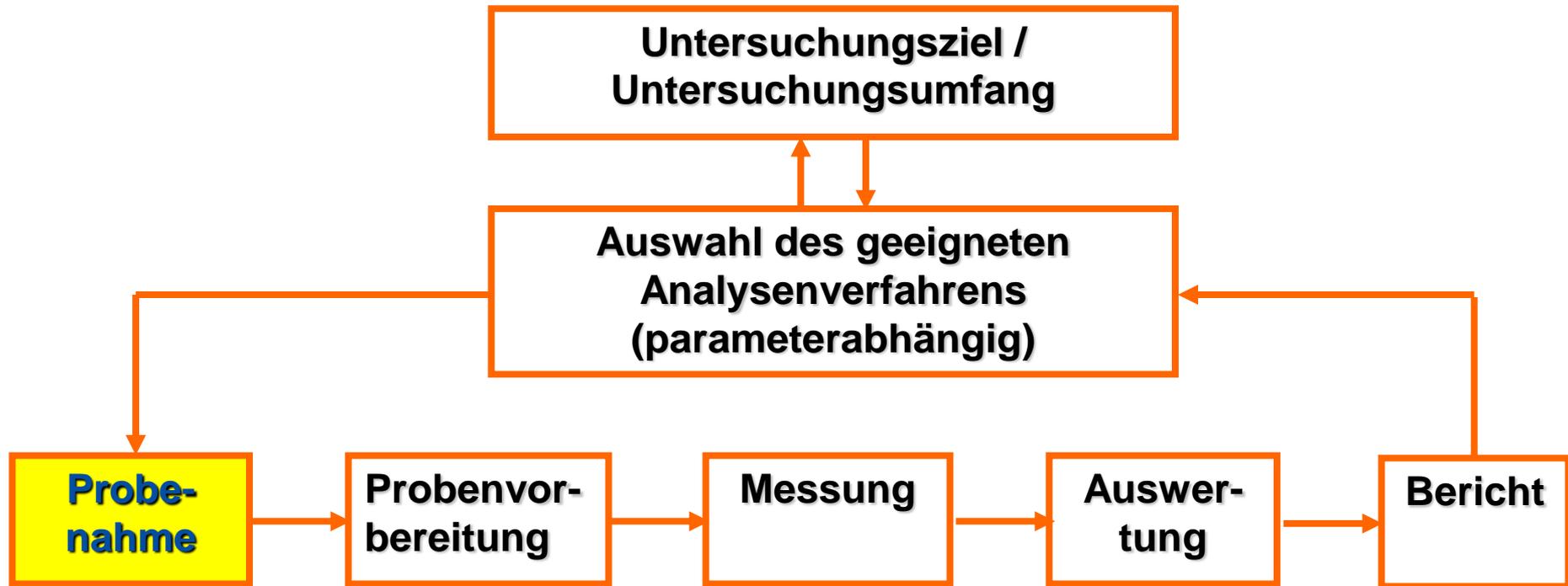
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Ostwestfalen-Lippe (CVUA-OWL) AöR Westerfeldstr. 1 32758 Detmold 05231/911-630	<i>Leiter</i> Herr Dr. Manfred Stolz <i>Anorg.</i> Herr Dr. Werner Dülme <i>Organik</i> Frau Dr. Anja Weltring <i>Mikrob.</i> Frau Dr. Gritt Näther <i>Qual.-Sich.</i> Herr Burghardt Leich	<i>Akkreditierungsnummer:</i> PL-18654-02	<i>Umgangsgenehmigung Krankheitserreger:</i> § 19 <i>TEIS Format:</i> ja
---	---	--	--

Akkreditierte Parameter

CURRENTA GmbH & Co. OHG Umweltanalytik Dormagen Gebäude C 601 41538 Dormagen	<i>Leiter</i> Herr Dr. Warning <i>Anorg.</i> Herr Dr. Johannes Schweer <i>Organik</i> Herr Dr. Johannes Schweer	<i>Akkreditierungsnummer:</i> D-PL-14097-01-00	<i>Umgangsgenehmigung Krankheitserreger:</i> <i>TEIS Format:</i>
---	---	---	---

- **Einleitung**
- **Voraussetzungen zur Trinkwasseranalytik**
 - Akkreditierung, Zulassung, sonstige Kriterien
- **Probenahme**
 - Zusammenarbeit zwischen Labor und WVU
- **Qualitätssicherung**
 - Was verlangt die TrinkwV?
 - Wo gibt es Unterschiede?
- **Aussagekraft der Daten**
 - Bakterien im Netz oder Laborfehler?
 - Datenmüll oder aussagefähige Zeitreihen?
- **Fazit**

Die Probenahme als essentieller Bestandteil der Analyse



Allgemeine Betrachtungen

**repräsentative
Probe**

**kein Verlust an
Analyten**

**kein Eintrag
oder Bildung an
Analyten**

Probenahme, parameterabhängig

**geeigneter
Werkstoff der
Probenflasche**

**Probenahme-
technik**

**Stabilisierung /
Konservierung**

Einbindung externer Probenehmer (1)

- **Zusammenarbeit mit externen Probenehmern ist möglich/erlaubt unter Bedingungen**
 - **Vertragliche Regelung zwischen Labor und Partner**
 - **Probenehmer untersteht bei Probenahme fachlicher Weisungsbefugnis des Labors**
 - **Labor stellt Arbeitsanweisungen zur Verfügung**
 - **Gerade bei Problemfällen und Ursachenforschung sehr nützlich**

Einbindung externer Probenehmer (2)

■ Regelmäßige Auditierung durch QM-Personal des Labors

- Feststellung der korrekten Arbeitsweise
- Dokumentation in Auditbericht

■ Etwa alle 5 Jahre Audit durch Akkreditierungsstelle

- Wird von DAkkS festgelegt
- Einladungen dazu rechtzeitig
- Verpflichtung zur Teilnahme



Fazit Probenahme

■ Fehler bei Probenahme

- kommen häufiger vor
 - Z.B. Anlage 3 / KKSG
- Analytik ist dann nutzlos
- richten in mehrfacher Hinsicht Schaden an
- Gilt auch für vor-Ort-Parameter



■ Probenahme ist an sich der Job des Labors

- Bei Auftragsvergabe auf Qualität achten
- Kooperation mit dem WVU möglich
 - Je nach Aufgabenstellung und Flexibilität

- **Einleitung**
- **Voraussetzungen zur Trinkwasseranalytik**
 - Akkreditierung, Zulassung, sonstige Kriterien
- **Probenahme**
 - Zusammenarbeit zwischen Labor und WVU
- **Qualitätssicherung**
 - Was verlangt die TrinkwV?
 - Wo gibt es Unterschiede?
- **Aussagekraft der Daten**
 - Bakterien im Netz oder Laborfehler?
 - Datenmüll oder aussagefähige Zeitreihen?
- **Fazit**

■ TrinkwV und Akkreditierung sollten eine einheitliche Qualität der Daten sicherstellen

- Wer zugelassenes Labor beauftragt, bekommt verlässliche und richtige Daten
- Die Labore werden regelmäßig geprüft



■ Das Problem

- In der Regel ist die Wahrheit unbekannt
 - Nur selten Doppelanalysen in 2 Laboren
- Plausibilität der Daten nicht zu erkennen
 - In Organik fast unmöglich
 - In Anorganik bei Hauptbestandteilen möglich

- **Falsch negative Befunde und Mindermessungen bleiben oft unentdeckt**
- **Bei WVU werden Daten nur selten kritisch geprüft oder grafisch dargestellt**
- **Plausibilität bei Audits DAKKS selten geprüft**
- **Ärger und Probleme meist nur bei**
 - **Planung/Abnahme einer neuen Anlage**
 - **Streit um Aufbereitungsleistung**
 - **zufälligen Gegenanalysen**
 - **Grenzwertüberschreitungen**

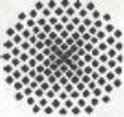


Möglichkeiten der Prüfung

- **Vergleich mit geologischen/hydrologischen Gegebenheiten des Aquifers**
 - Beispiele: O_2 in Tiefbrunnen, Eisen in belüftetem Rohwasser
- **Berechnungen zur Plausibilität**
 - Ionenbilanz bei Gesamtanalysen
 - Berechnung der Größen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts
- **Zeitreihen der Parameter (sehr aufschlussreich!)**
- **Sonstige Beobachtungen**
 - Beispiel: Phosphat in Schwimmbadwasser, Füllwasser der Stadtwerke aber ohne Phosphatdosierung

Möglichkeiten der Prüfung

- Ggf. aktuelle Zertifikate von Ringversuchen zu kritischen Parametern anfordern
 - Forderung Zu-Scores kleiner als 2



AQS Baden-Württemberg am
ISWA der Universität Stuttgart



AQS Baden-Württemberg iswa

Ringversuch 4/15
TW O1 –PBSM mit GC/MS und HPLC/UV

Ergebnisbewertungsblatt

Teilnehmer: IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr

Ausgabetag: 23. März 2015

Laborkennziffer: 56

Parameter/Einheit	Proben-Nr.	Vorgabe	Mesewert	z _u	Bewertung	Parameterbew.
Atrazin µg/l	332	0,6736	0,546	-1,3	+	erfolgreich
	373	0,1737	0,147	-1,1	+	
	382	0,3849	0,331	-1	+	
Desethylatrazin µg/l	332	0,7677	0,736	-0,3	+	erfolgreich
	373	0,1001	0,094	-0,3	+	
	382	0,4424	0,439	-0,1	+	
Metribuzin µg/l	332	0,6484	0,584	-0,8	+	erfolgreich
	373	0,09233	0,062	-1,6	+	
	382	0,7836	0,939	1,4	+	

Merkmale eines Prüfberichts (1)



Deutsche
Akkreditierungsstelle
D-PL-14294-01-00

IWW RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR WASSER 
BERATUNGS- UND ENTWICKLUNGSGESELLSCHAFT MBH

Institut an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg · Mitglied im DVGW-Institutsverbund

17.09.13/ S. 1/2

Prüfbericht: 243412 / KKSG

Auftraggeber: Stadtwerke ----- XYZ----- GmbH

Art der Analyse: Wasseranalyse und Berechnungen zum pH-Wert der Calcitsättigung des Wassers nach DIN 38404-10-3

PN-Stelle: Netzprobe, Stadtwerke Verwaltung, Kleine Industrie-Str., Küche, 1. Etage, rechtes Waschbecken, Zapfhahn Kaltwasser

TEIS-Code: 123 1256 55526 5552

Probenahmedatum: 27.08.2013 10:25

Probenehmer: Herr Bahattin Demir (IWW)

Beginn der Analyse: 27.08.2013

Ende der Analyse: 03.09.2013

→ **Siehe
§ 14 (3)
TrinkwV**

Parameter	Verfahren	Einheit	Grenzwerte ¹⁾	Messwerte
Wassertemperatur (vor Ort bestimmt)	DIN 38404-4	°C	-	18,3
pH-Wert bei Bewertungstemperatur	DIN EN ISO 10523	-	6,5 bis 9,5	7,38
Leitfähigkeit (25° C)	DIN EN 27888	µS/cm	2790	546

Merkmale eines Prüfberichts (2)

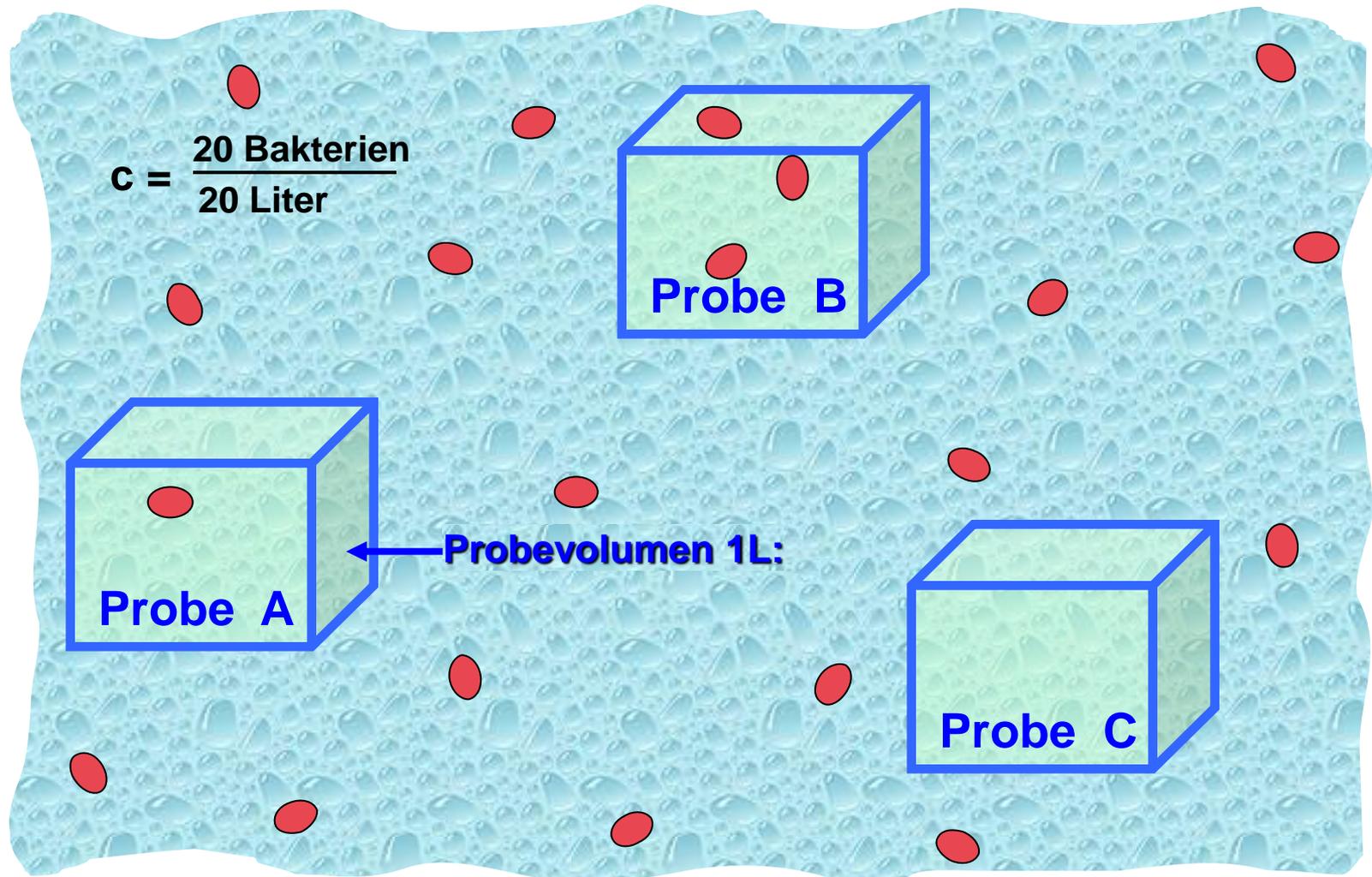
Parameter	Verfahren	Einheit	Grenzwerte ¹⁾	Messwerte
Ionenbilanz: Kationenäquivalente Anionenäquivalente Ionenbilanzabweichung	-	mmol/l mmol/l %	- - -	5,67 5,70 0,18
Sättigungs-pH-Wert nach Einstellung der Calcitsättigung mit Calcit (pH_C) ³⁾	-	-	-	7,44
Sättigungsindex (S_I)	DIN 38404-10	-	-	-0,11
Calcitlöse-/abscheidekapazität ⁴⁾	DIN 38404-10	mg/l	5 ⁵⁾ bzw. 10 ⁶⁾	5,3 ^{a)}
Bemerkung: ^{a)} Die Konzentration des Parameters Calcitlösekapazität lag über dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung. Ansonsten entspricht das Wasser hinsichtlich der durchgeführten Untersuchungen den Anforderungen der Trinkwasserverordnung.				

■ Hinweise zur Plausibilität vom Daten!

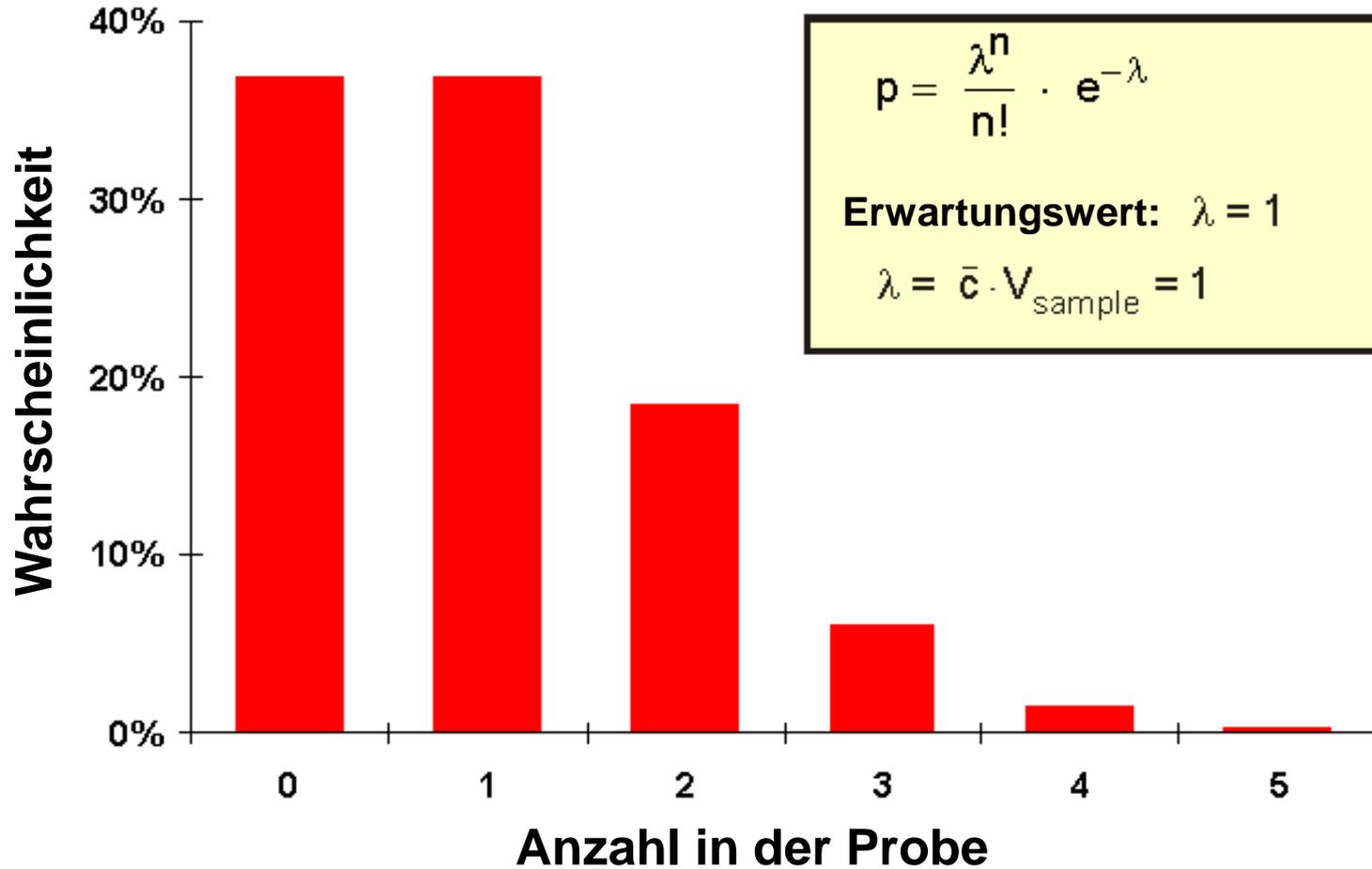
– Hier Ionenbilanz

- **Einleitung**
- **Voraussetzungen zur Trinkwasseranalytik**
 - Akkreditierung, Zulassung, sonstige Kriterien
- **Probenahme**
 - Zusammenarbeit zwischen Labor und WVU
- **Qualitätssicherung**
 - Was verlangt die TrinkwV?
 - Wo gibt es Unterschiede?
- **Aussagekraft der Daten**
 - Bakterien im Netz oder Laborfehler?
 - Datenmüll oder aussagefähige Zeitreihen?
- **Fazit**

Die Crux mit der Probenahme und dem Grenzwert Null



Poissonverteilung für Erwartungswert $\lambda = 1$



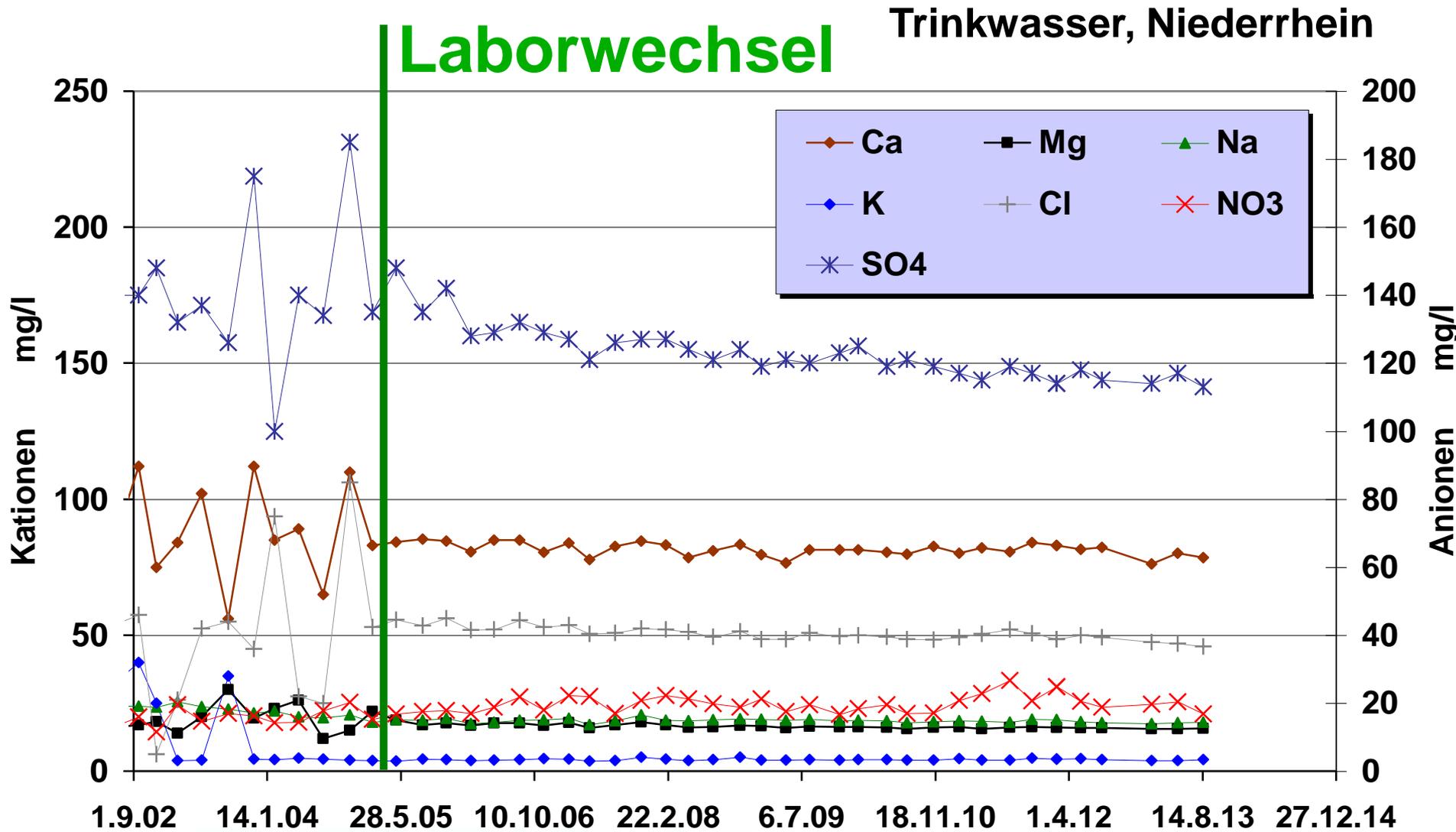
Bakterien im Netz oder Laborfehler?

- Die Vermutung, dass das Labor einen Fehler gemacht haben könnte, wird oft geäußert
- Aber:
 - Ein gutes Labor hat diverse Kontroll-Mechanismen
 - Blindwert-Kontrollen
 - Plausibilitäts-Check (Serien eines Tages.....)
- Vom größter Bedeutung ist
 - Schnelligkeit (Analytik und Kommunikation)
 - Nachproben
 - Bewertung der Rahmenbedingungen



Schwankungen der Daten!?

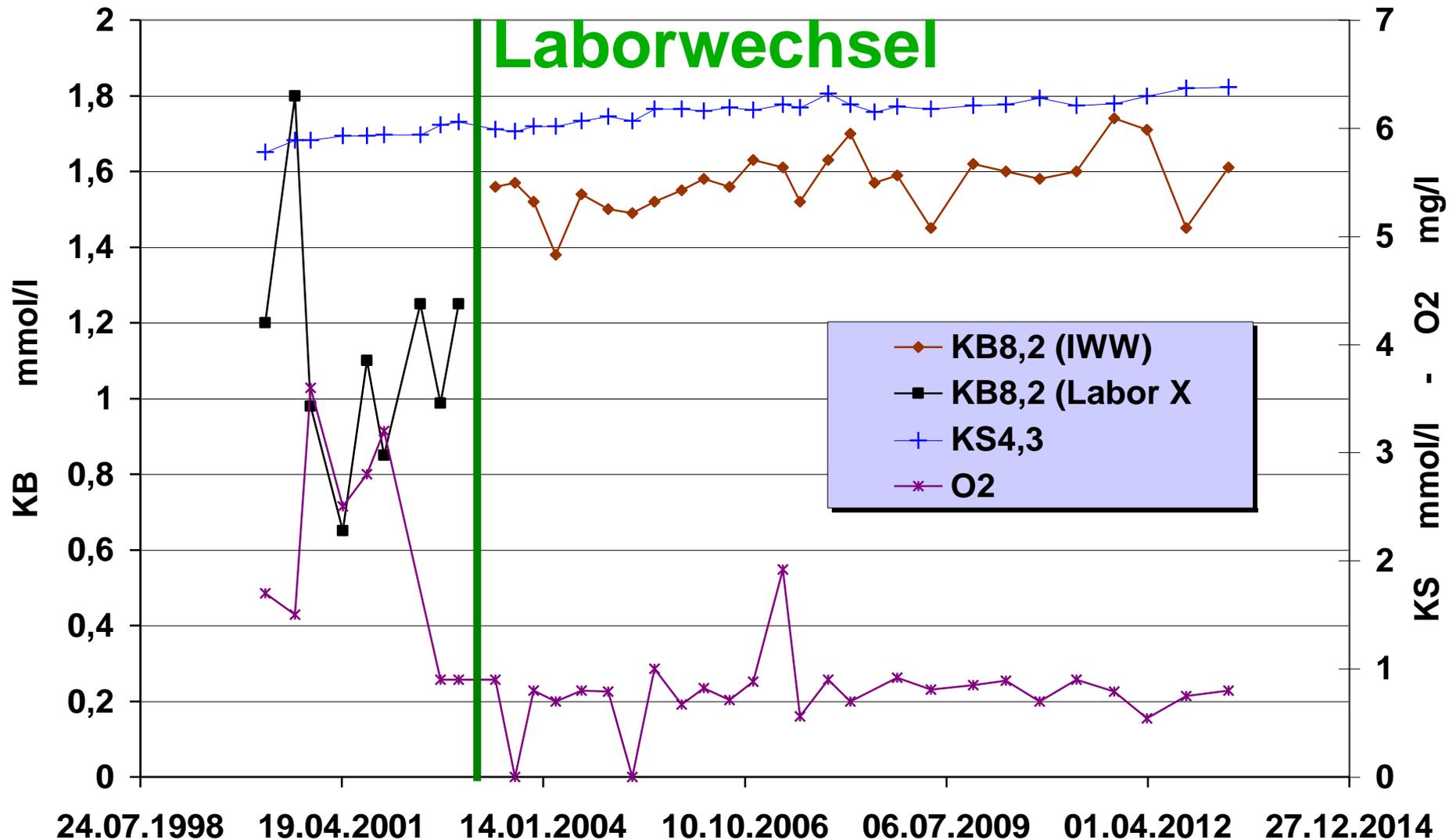
Zeitreihen als Kontrollinstrument



Schwankungen der Daten!?

Zeitreihen als Kontrollinstrument

Rohmischwasser, Tiefbrunnen



Verwirrende Ergebnisse aus Berechnungen

Analyse

Nr.	Prüf- beginn	Prüf- ende	Eingangs- datum	Ausgangsmaterial
P022619	09.04.13	17.05.13	09.04.13	Trinkwasser

Prüfparameter	Prüfverfahren	Prüfeinheit	P022619
pH KKG		errechnet	7,2
pH-Wert	DIN 38404 C5	-	7,2
elek. Leitfähigkeit	DIN EN 27888	µS/cm	610
delta-pH		errechnet	0
Säurekapazität Ks 4,3	DIN 38409-H7	mmol/l	2,85
Basekapazität KB 8,2	DIN 38409-H7	mmol/l	0,20
Gesamthärte	DIN 38409-H6	mmol/l	2,86
Calcium	DIN 38406-E3	mg/l	81,8
Gesamthärte	DIN 38409-H6	odH	16,0
Ammonium	DIN 38406-E5	mg/l	< 0,02
Nitrat	DIN 38405-D29	mg/l	6,65
Nitrit	DIN EN 26777	mg/l	< 0,01
Chlorid	DIN 38405-D1	mg/l	48
Sulfat	DIN 38405-D5	mg/l	84
Eisen	DIN 38406-E1	mg/l	0,01
Kalium	DIN 38409-E13	mg/l	1,4
Magnesium	DIN 38406-E3	mg/l	19,9
Mangan	DIN 38406-E2	mg/l	< 0,05
Natrium	DIN 38406-E 14	mg/l	14,6
Calcitlösekapazität	DIN 38404-C10	mg/l	12
Calcit-Bewertung	DIN 38404-C10	errechnet	lösend

Berechnungen rund um KKSG

	Einheit	Rohwasser 1	Rohwasser 2	nach Kalksteinfilter
Spalte		1	2	3
Temperatur	°C	8,7	9,4	9,0
pH-Wert	-	5,60	5,10	7,60
Leitfähigkeit	µS/cm	200	200	282
Basekapazität bis pH 8,2	mmol/l	0,48	0,28	0,12
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/l	0,27	0,11	1,57
Magnesium	mg/l	4,2	4,2	2,5
Calcium	mg/l	6,6	6,6	36
m-2p	mmol/l	1,20	0,63	1,80
Härte	°dH	1,9	1,9	5,6
Karbonathärte (einf. ber.)	°dH	0,8	0,3	4,4
Calcium-Härte	°dH	0,9	0,9	5,0
Leitfähigkeit	µS/cm	133	128	255
pH-Wert (berechnet)	-	6,12	5,80	7,49
Sättigungsindex	-	-3,53	-4,39	-0,62
freie CO ₂ (aus K _{B8,2})	mg/l	21,1	12,3	5,3



Oft Fehler bei Basekapazität!
Säurekapazität eher richtig!

Rückrechnung:

$$m-2p = 1,8 \text{ mmol/l}$$

$$p = (1,8 - 0,14)/2$$

$$\sim 0,8 \text{ mmol/l}$$

im Rohmischwasser

→ **gemessene Werte viel geringer**

- **Einleitung**
- **Voraussetzungen zur Trinkwasseranalytik**
 - Akkreditierung, Zulassung, sonstige Kriterien
- **Probenahme**
 - Zusammenarbeit zwischen Labor und WVU
- **Qualitätssicherung**
 - Was verlangt die TrinkwV?
 - Wo gibt es Unterschiede?
- **Aussagekraft der Daten**
 - Bakterien im Netz oder Laborfehler?
 - Datenmüll oder aussagefähige Zeitreihen?
- **Fazit**

- **Wasserversorger ist für die korrekte Durchführung der Analytik mit haftbar**
 - Nachweispflicht der Einhaltung der TrinkwV!
 - Vergabe der Analytik an das Labor mit Kriterien
- **Natürlich darf er auf Zulassung und Akkreditierung grundsätzlich vertrauen**
 - dennoch lohnt sich die Prüfung zusätzlicher fachlicher Kriterien
- **Der Preis sollte nicht das einzige Vergabekriterium sein**
 - Qualität hat einen Mindestpreis
 - Bewertung, Interpretation, ständige Trendkontrolle als wesentliche Kriterien der Zusammenarbeit

Weitergehende Literatur (Stand 2012)



■ ISBN

– ISBN 978-3-410-23552-1

■ Preis:

– 46,- EUR (etwa 320 Seiten)

■ Siehe:

– www.beuth.de/de/publikation/die-trinkwasserverordnung-stand-2012/170568818