

## **Rahmenbedingungen zum 72. Länderübergreifenden Ringversuch „PAK in Grund- und Rohwasser“ zusammen mit Trinkwasserringversuch O3 „PAK in Grund- und Trinkwasser“, 04/2024**

Dieser Ringversuch dient sowohl den im gesetzlich geregelten Umweltbereich (nach Fachmodul Wasser) tätigen Untersuchungsstellen, als auch den zugelassenen Untersuchungsstellen nach Trinkwasserverordnung als Qualifizierungsnachweis. In beiden Bereichen tätige Labore können die Ergebnisse für beide Zwecke nutzen und haben mit der Teilnahme einen zusätzlichen Ringversuch gespart.

### ***Zu bestimmende Parameter***

Für den Umweltbereich sind die Parameter zu bestimmen, für die Sie notifiziert sind.

Für den Trinkwasserbereich sind die 5 PAKs (\*) nach Trinkwasserverordnung zu bestimmen.

- Naphthalin
- Acenaphthen
- Fluoren
- Phenanthren
- Anthracen
- Fluoranthen
- Pyren
- Benzo(a)anthracen
- Chrysen
- **Benzo(b)fluoranthen\***
- **Benzo(k)fluoranthen\***
- **Benzo(a)pyren\***
- Dibenz(ah)anthracen
- **Benzo(ghi)perylen\***
- **Indeno(1,2,3-cd)pyren\***

\* Parameter nach TrinkwV

### ***Matrix***

Trinkwasser

### ***Termine***

**Anmeldung bis: 09. Februar 2024, ausschließlich über das Ringversuchsportal der AQS Baden-Württemberg**

### **Anmeldeformalitäten**

Nach dem Eingang der Anmeldung erhalten Sie eine Bestätigung des Einganges Ihrer verbindlichen Registrierung per E-Mail und Ihre Anmeldung ist im Ringversuchsportal dokumentiert, andernfalls ist Ihre Anmeldung nicht eingegangen. Von dem für Sie zuständigen Veranstalter werden Sie ca. 4 Wochen nach Anmeldeschluss ein Schreiben erhalten. Erst dadurch kommt mit dem jeweiligen Veranstalter ein rechtsgültiger Vertrag zustande.

Sollte nach Anmeldung zum 72. LÜRV bis 5 Wochen vor Probenverteilung (s. u.) kein weiteres Schreiben oder E-Mails bei Ihnen eingegangen sein, melden Sie sich bitte bei der AQS Baden-Württemberg.

**Achtung:** Laboratorien, deren Anmeldung nicht fristgerecht eingeht, erhalten ggf. keine Proben. Falls der Ausrichter entscheidet, dass die Teilnahme noch möglich ist, wird eine höhere Ringversuchsgebühr in Rechnung gestellt.

**Probenversand: 22. April 2024**

**Analytik bis: 03. Mai 2024 (aber Extraktion spätestens 24 Stunden nach Probeneingang)**

**Ergebnisabgabe: bis 27. Mai 2024, 24:00 Uhr, Achtung! Ausschlussfrist, Eingangsdatum entscheidet! Später eingehende Werte werden nicht akzeptiert!**

### **Probendetails**

Jeder Teilnehmer erhält 3 x 2 Proben in je 1000 ml Enghalsbraunglasflaschen mit Schliffstopfen. Die Konservierung erfolgt durch Kühlung.

### **Zugelassene Analyseverfahren**

Für notifizierte Laboratorien im **Umweltbereich** sind die folgenden Untersuchungsverfahren nach Fachmodul Wasser vom 18.10.2018 zugelassen:

<b>Parameter</b>	<b>Methode</b>	<b>Verfahren</b>
PAK (15 PAK nach EPA)	1. GC/MS (Fachmodul Wasser, Tb. 6)	DIN 38407-F 39: 2011-09 DIN ISO 28540: 2014-05 (F40) DIN EN 16691: 2015-12 (F50)
	2. HPLC (Fachmodul Wasser, Tb. 7)	DIN EN ISO 17993: 2004-03 (F18)

Andere Analyseverfahren sind für die Teilnahme an LÜRV 72 nicht zugelassen und ihre Anwendung führt zu einer negativen Bewertung. Die Wahl des Analyseverfahrens kann ggf. durch länderspezifische Regelungen weiter eingeschränkt sein (s. u.).

Für **Untersuchungsstellen nach TrinkwV** werden keine Analysemethoden vorgegeben, es muss jedoch sichergestellt sein, dass mit dem gewählten Verfahren die untere Arbeitsbereichsgrenze von 0,005 µg/l erreicht wird. Es sollte ein für die Matrix Trinkwasser akkreditiertes Verfahren angewandt werden

**Bitte teilen Sie uns mit der Ergebnisabgabe im Feld „Bemerkungen“ mit, wenn Sie lediglich für den Bereich Trinkwasser teilnehmen.**

### **Arbeitsbereich**

Bei der Auswahl der Verfahren ist sicherzustellen, dass für sämtliche PAK und alle angewandten Analyseverfahren eine untere Grenze des Arbeitsbereichs von 0,005 µg/l erreicht wird.

### **Konzentrationen**

In den Ringversuchsproben können Konzentrationen enthalten sein, die deutlich über den Konzentrationen in Routineproben liegen. Gemäß DIN EN ISO/IEC 17043:2023-10 muss der Ringversuchsveranstalter angemessene Vorsichtsmaßnahmen zu Verhinderung der Fälschung von Ergebnissen treffen. Dazu muss das Verhältnis aus dem gesamten Konzentrationsbereich und den Toleranzbereichen ausreichend groß sein.

### **Durchführung der Analytik**

Die Proben sind vom Teilnehmerlabor vollständig selbst **wie Routineproben** zu untersuchen (im eigenen Labor, mit eigenem Personal und eigenen Geräten). Eine Untervergabe der Analytik ist nicht zulässig.

**Wichtiger Hinweis:** Die Extraktion der Proben muss spätestens 24 Stunden nach Eingang der Proben erfolgen. Die Untersuchungen sind in der Zeit vom Probeneingang bis zum 03. Mai 2024 durchzuführen.

### **Angabe des Ergebnisses**

Es sind je Probe zwei unabhängige Untersuchungen durchzuführen. Anzugeben ist der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in **µg/l** mit 3 signifikanten Stellen (Beispiel: 0,0931 µg/l).

### **Auswertemethodik**

Die statistische Auswertung der Daten dieses Ringversuchs erfolgt nach DIN 38402 - A 45:2014-06 „Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien“ mit Hilfe des kombinierten Schätzverfahrens Hampel/Q-Methode, ein Verfahren der robusten Statistik.

Als zugewiesener Wert  $x_{pt}$  wird der Hampel-Schätzer verwendet. Die Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  wird mit der Q-Methode berechnet. Diese kann als Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  und damit zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen werden.

Alternativ kann zur Festlegung der Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  die in Abschnitt 10.3 der DIN 38402 - A45:2014-06 beschriebene Varianzfunktion verwendet werden.

Die Entscheidung über die Anwendung erfolgt nach Vorlage aller Daten durch den Ringversuchsveranstalter.

Für die Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  werden folgende Ober- und Untergrenzen festgelegt:

Untergrenze: 5%  
Obergrenze: 25%

Aus zugewiesenem Wert  $x_{pt}$  und Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  wird für jeden Messwert  $x$  nach folgender Formel ein z-Score berechnet:

$$\text{z-Score} = \frac{x - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

Dieser z-Score wird gemäß den Vorgaben des LAWA-Merkblatts A-3 mittels Korrekturfaktoren zu  $z_u$ -Scores modifiziert.

Als Toleranzgrenze wird  $|z_u|=2,0$  festgelegt.

### **Gesamtbewertung**

Es erfolgt keine Bewertung des gesamten Ringversuchs durch den Ringversuchsveranstalter, sondern nur der einzelnen Parameter. Ein Parameter ist dann erfolgreich bestimmt, wenn mindestens 2 von 3 Werten eines Parameters innerhalb der Toleranzgrenzen liegen.

Als nicht erfolgreich analysiert gelten:

- 1) Werte, die nicht im Toleranzbereich liegen,
- 2) Nicht bestimmte Werte,
- 3) Werte, die mit „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereichs“ angegeben werden,
- 4) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren,
- 5) **Werte, die mit einem von den vorgegebenen Analysenverfahren abweichenden Verfahren/Aufschluss ermittelt werden<sup>1</sup>;**
- 6) Werte, die nicht innerhalb des vorgeschriebenen Analysenzeitraumes ermittelt werden
- 7) Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintreffen.

Falls Ihr Labor eine Notifizierung besitzt, kann sich Ihre für Sie zuständige notifizierende Stelle eine zusätzliche Gesamtbewertung des Ringversuchs vorbehalten.

Es wird eine Gesamtauswertung über alle 15 PAK erstellt. Teilnehmer, die die PAK sowohl im Umweltbereich (72. LÜRV) als auch nach TrinkwV (TW-RV O3, 2024) bestimmen, erhalten zwei Zertifikate.

---

<sup>1</sup> **Dies gilt nicht für die Teilnahme an diesem Ringversuch im Rahmen der Zulassung nach TrinkwV. Hier ist die Wahl des Analysenverfahrens grundsätzlich freigestellt.**

### **Ausfall von Proben oder Parametern**

Bei Ausfällen von Proben oder Parametern durch einen Fehler des Veranstalters muss der Ringversuch seitens des Ringversuchsveranstalters nicht wiederholt werden, sofern folgende Bedingungen eingehalten werden:

- Gleichbehandlung aller Teilnehmer des betreffenden Ausrichters
- die Teilnehmer der anderen Ausrichter dürfen keine gravierenden Nachteile haben
- der entsprechende Parameter muss noch auswertbar sein (also noch mindestens 2 von 3 Niveaus auswertbar)
- kein Nachteil für einzelne Teilnehmer des betreffenden Ausrichters durch reduzierten Proben-Parameter-Satz.

### **Kosten**

Die Gebühr für diesen Ringversuch richtet sich nach dem LAWA-Merkblatt A-3 und beträgt € 627,60 (zzgl. Umsatzsteuer), unabhängig von der Zahl der bestimmten Parameter. Beim Versenden der Proben in das Ausland, sind wir auf Grund der hohen Kosten gezwungen, die Lieferung mit einem Expressdienst zusätzlich in Rechnung zu stellen.

Für Nachmeldungen beträgt die Gebühr € 941,40 (zzgl. Umsatzsteuer).

Für Abmeldungen nach dem 08.04.2024 sind 50 % der Gebühr (313,80 € zzgl. Umsatzsteuer) zu entrichten, ab dem Tag des Probenversands am 22.04.2024 ist eine Abmeldung nicht mehr möglich und die volle Gebühr zu entrichten.

## **Länderspezifische Hinweise zum 72. Länderübergreifenden Ringversuch – PAK in Grund- und Rohwasser**

Die Ergebnisse dieses Ringversuches werden in allen Bundesländern anerkannt. Somit entfällt für die Untersuchungsstellen eine unnötige Mehrfachbeteiligung an gleichen Ringversuchen in mehreren Bundesländern. Hierzu sind jedoch die ggf. vorhandenen länderspezifischen Regelungen zu beachten.

### **Baden-Württemberg**

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

### **Bayern:**

Untersuchungsstellen mit einer Zulassung für den Parameter nach LaborV (gilt auch für Labore, die PAK in den Matrices Oberflächen- und Abwasser untersuchen) sowie VSU (Untersuchungsbereich 2, Teilbereich 2.3) 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.

### **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.

### **Bremen:**

Keine

### **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 6 und/oder 7 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 HLNUG veranlassten Ringversuchen bzw. Vergleichsmessungen zwischen den Untersuchungsstellen 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. Die Verpflichtung besteht auch für Laboratorien, die PAK nur/auch in der Matrix Abwasser bestimmen.

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 (Teilbereich C4) sowie nach § 17 LBodSchG (Untersuchungsbereich 4) werden verpflichtet, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Die Verpflichtung besteht nur für Parameter, für die sie zugelassen sind. Hierbei sind die in den jeweiligen Zulassungsbescheiden angegebenen Analysenverfahren anzuwenden. Darüber hinaus dient dieser Ringversuch zur Hilfestellung bei der Auswahl geeigneter Untersuchungsstellen für die Selbstüberwachung von Abwassereinleitungen nach § 59 LWG (Stand 08.07.2016 vorher §§ 60 bzw. 60a LWG).

### **Rheinland-Pfalz:**

Laut Wassergesetz für das Land Rheinland-Pfalz (Landeswassergesetz - LWG) in der Fassung vom 14. Juli 2015 benötigt der Beauftragte nach § 52 „Selbstüberwachung“ 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 besteht laut Zulassungsbestimmungen die Pflicht zur Teilnahme am Ringversuch. Die Teilnahme wird nur berücksichtigt, wenn der gesamte Parameterumfang analysiert wird bzw. alle mit dem Zulassungsbescheid übereinstimmenden Parameter analysiert werden.

### **Sachsen:**

Auftragsanalytik für behördliche Stellen nach § 112 SächsWG vom 12. Juli 2013 (SächsGVBl. S. 503), das zuletzt durch Artikel 3 des Gesetzes vom 9. Februar 2022 (SächsGVBl. S. 144) 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.

**Für Sie gelten die länderspezifischen Regelungen des Bundeslandes, in dem Ihr Labor eine Anerkennung (Zulassung) hat.**