Erkenntnisse aus Europäischen Ringversuchen zu Alkylphenolen und Pestiziden gemäß WRRL

12. Jahrestagung Trinkwasserringversuche
Osnabrück, ZUK
02. März 2011)

Ulrich Borchers

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH

Institut an der Universität Duisburg Essen

Überblick

- Kurzvorstellung PT-WFD Netzwerk
- Charakteristika der PT-WFD-Ringversuche
- Ringversuch PT 2/2009 „Selected Pesticides“
  - Ergebnisse
  - Besonderheiten
- Ringversuch PT 3/2010 „Alkylphenols and Bisphenol A“
  - Ergebnisse
  - Besonderheiten
- Jahresprogramm 2011

Warum wurde das PT-WFD-Netzwerk gegründet?

- **Wichtige Schlagworte bei der Kommission (DG ENVIRONMENT)**
  - Harmonisierung
  - Vergleichbare Daten aus ganz Europa
  - Verlässliche Daten für Entscheidungen

- **EAQC-WISE (European Analytical Qualilty Control in support of the Water Framework Directive via the Water Information System for Europe)**
  - EC FP6 funded project
  - Contract N° 022603 (STREP)

EAQC-WISE

Scientific Support to Policies

Warum wurde das PT-WFD-Netzwerk gegründet?

- **Ringversuche sind daher im Fokus der Kommissions-Arbeitsgruppe „CMEP“**
  - CMEP = Chemical Monitoring and Emerging Pollutants
    - Unterarbeitsgruppe der WG E
  - Einbettung in die gemeinsame Implementierungs-Strategie der WRRL (CIS WFD)

- **Arbeitsprogramm 2010 – 2012**
  - Verabschiedet durch die Wasserdirektoren
  - Task 3.1.1 des Mandats der CMEP-Gruppe
    - Availability of laboratory intercomparisons, of reference materials and other important tools of quality control

Warum wurde das PT-WFD-Netzwerk gegründet?

- **EAQC-WISE Final Workshop Paris (Herbst 2006)**
  - **Präsentation einer Europäischen Umfrage zum Bedarf an PTs**
    - **Bei Laboratorien und Behörden**
  - **Idee aus einem Experten-Gespräch:**
    - **Gründung eines Netzwerks auf Basis einer Selbstverpflichtung**

- **Von Herbst 2006 bis Herbst 2008**
  - **Mehrere Treffen und intensive Diskussionen**
  - **Sukzessive Entwicklung**
    - **eines Konsenspapiers für einen harmonisierten Ansatz**
    - **von Strukturen, Mechanismen, Regeln**

Die QA/QC Richtlinie der EU

L 201/36 DE Amtsblatt der Europäischen Union 1.8.2009

RICHTLINIE 2009/90/EG DER KOMMISSION

vom 31. Juli 2009

zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates

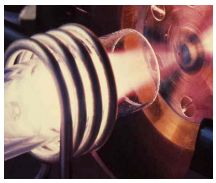
(Text von Bedeutung für den EWR)

- **Aus der Erwägung der Gründe:**
  - Es sollte sichergestellt werden, dass die Laboratorien, …, ihre Kompetenz durch **Teilnahme an international oder national anerkannten Eignungsprüfungs-programmen** sowie durch die Verwendung verfügbarer Referenzmaterialien nachweisen.

Die QA/QC Richtlinie der EU

- **Artikel 6**
  - Mitgliedstaaten tragen dafür Sorge, dass die Laboratorien ihre Kompetenz für die Analyse physikalisch-chemischer und chemischer Messgrößen nachweisen durch
    - Teilnahme an Eignungsprüfungen, die die in Artikel 3 genannten Analysemethoden für Messgrößen in Konzentrationsbereichen abdecken, die für im Rahmen der WFD durchgeführte Überwachungen repräsentativ sind
    - Die Eignungsprüfungsprogramme … müssen
      - durch akkreditierte Organisationen oder national/ intern. anerkannte Organisationen durchgeführt werden
      - die den Anforderungen der ISO/IEC 43- 1 oder gleichwertiger Normen genügen (jetzt ISO 17043)
      - Ergebnisse … sind auf der Grundlage der in der ISO/IEC 43-1 oder der ISO 13528 auszuwerten

Die QA/QC Richtlinie der EU



- **Standardised methods preferred but other validated methods allowed**
  - Any method provided it is properly validated and meets certain performance criteria may be applied
- **Requirements on analytical methods**
  - Validation according to EN ISO 17025
  - Limit of Quantification (LOQ)
    - ≤ 30 % of the relevant EQS
  - Relative Target Uncertainty at EQS level
    - ≤ 50 %
- **If there is no EQS or no method that meets the performance criteria**
  - best available techniques
  - not entailing excessive costs

Aktivitäten des PT-WFD Netzwerks

- **Auf der Basis einer unterzeichneten freiwilligen Vereinbarung**
  - **Befolgung des "Technical Documents"**
  - **Beachtung des "Mission Documents"**
- **Allgemein verfügbar zum Download auf: www.pt-wfd.eu**
- **Individuelle (Unabhängige) PTs der Mitglieder**
  - **PT muss dann mit „Technical Agreement" im Einklang sein**
  - **PT darf unter dem PT-WFD logo ausgerichtet werden**
- **Gemeinsame PTs der Mitglieder**

Mitglieder und Beirat

A.G.L.A.E. Association, France www.association-aglae.fr/ karine.vidor@association-aglae.fr	**AQS Baden-Württemberg,** Germany www.aqsbw.de info@aqsbw.de
BSG HU Hamburg Germany www.hamburg.de/ringversuche karla.ludwig-	**BIPEA,** FRANCE www.bipea.org/en/index.htm contact@bipea.org
IWW Water Centre Germany www.iww-online.de u.borchers@iww-online.de	**Kemijski Institut Ljubljana Slovenija** Slovenia http://www.ki.si/en/ info@ki.si
LGC Standards - Proficiency Testing, United Kingdom www.lgcpt.com customerservices@lgcpt.com	**Norsk institutt for vannforskning (NIVA)**, Norway www.niva.no kine.baek@niva.no
QUALITYCONSULT srl, Italy /www.agc.it/en/ Qualityconsult@agc.it	**Proftest SYKE, Finnish Environment Institute, Laboratories,** Finland www.environment.fi/syke/proftest proftest@environment.fi
VITUKI Non-profit Ltd., HUNGARY www.vituki.hu/ mecs@vituki.hu	

Überblick

- Kurzvorstellung PT-WFD Netzwerk
- Charakteristika der PT-WFD-Ringversuche
- Ringversuch PT 2/2009 „Selected Pesticides“
  - Ergebnisse
  - Besonderheiten
- Ringversuch PT 3/2010 „Alkylphenols and Bisphenol A“
  - Ergebnisse
  - Besonderheiten
- Jahresprogramm 2011

Charakteristika der PTs (1)

- Aufgestockte reale Oberflächenwasserproben
  - Mit Partikeln (SPM)
    - „Gesamtwasserproben“ (whole water sample)
    - Außer bei Schwermetallen
- Prioritäre Stoffe und ggf. „Emerging Pollutants“
  - In sehr niedrigen Konzentrationen
  - Minimalkonzentration: ab 30 % der UQN (EQS)
    - Gemäß QA/QC Richtlinie

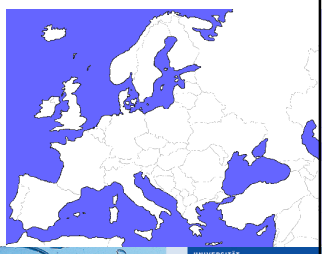
Auswertung/Evaluation

- **Assigned Value X:**
  - Algorithmus A (ISO 13528)
  - Oder wenn nötig: Spike + Matrixgehalt
- **Standard deviation for proficiency assessment (SDPA):**
  - 0,25 * X
  - Das bedeutet: 25 % RSD
- **Bewertung:**

|z-score|	≤	2.0	Satisfactory result
|z-score|	≤	3.0	Questionable result
|z-score|	>	3.0	Unsatisfactory result

Auswertung/Evaluation

- **Jede Form der Bewertung eines Erfolgs war im Netzwerk nicht konsensfähig**
  - Auf Parameterebene
  - Auf Ringversuchsebene
- **Eine Reihe der Staaten setzt nur auf**
  - Tabelle mit z-scores
  - Einbindung in Akkreditierung
    - Speziell Korrekturmaßnahmen
  - d.h. Kontrolle/Bewertung durch Auditoren statt Behörden
- **Auch die Form eines „Zertifikats“ scheint ungebräuchlich**
  - War aber konsensfähig

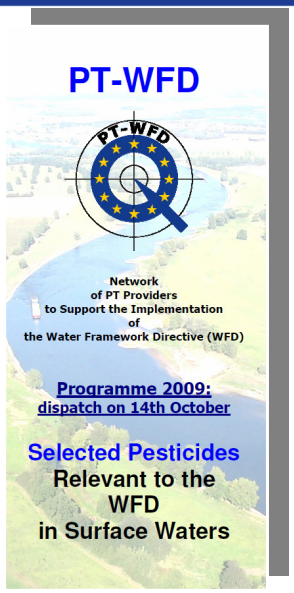


Überblick

- Kurzvorstellung PT-WFD Netzwerk
- Charakteristika der PT-WFD-Ringversuche
- Ringversuch PT 2/2009 „Selected Pesticides“
  - Ergebnisse
  - Besonderheiten
- Ringversuch PT 3/2010 „Alkylphenols and Bisphenol A“
  - Ergebnisse
  - Besonderheiten
- Jahresprogramm 2011

PT Programm 2009

- Ausgewählte Pestizide mit Relevanz für die WFD
- Versand: 14. Okt. 2009
- Koordination:
  - IWW
  - (Werres, Borchers)



Die 57 Teilnehmer

Partner	No. of clients	Geographical Distribution	No results
IWW:	40	38 D / 1 F / 1 NL	1
LGC:	7	2 NL / 1 CY / 1 BE / 1 UK / 1 IT / 1 UY	1
VITUKI:	5	5 HU	0
QC:	3	3 IT	1
KI SL:	1	1 SL	0
SYKE:	1	1 FI	0

Die Parameter im Ringversuch

Parameter [a)]	**AA-EQS value** (inland surface water)
Alachlor	0.3
Atrazine	0.6
Simazine	1
Chlorfenvinphos	0.1
Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-ethyl)	0.03
Cyclodiene pesticides:	Σ=0.01
- Aldrin	
- Dieldrin	
- Endrin	
- Isodrin	
DDT total*	0.025
para-para-DDT	0.01
Hexachlorobenzene	0.01
Pentachlorobenzene	0.007
Trifluralin [a)]	0.03
Alfa-Endosulfan Beta-Endosulfan	Σ=0.005

16 Parameter waren zu berichten

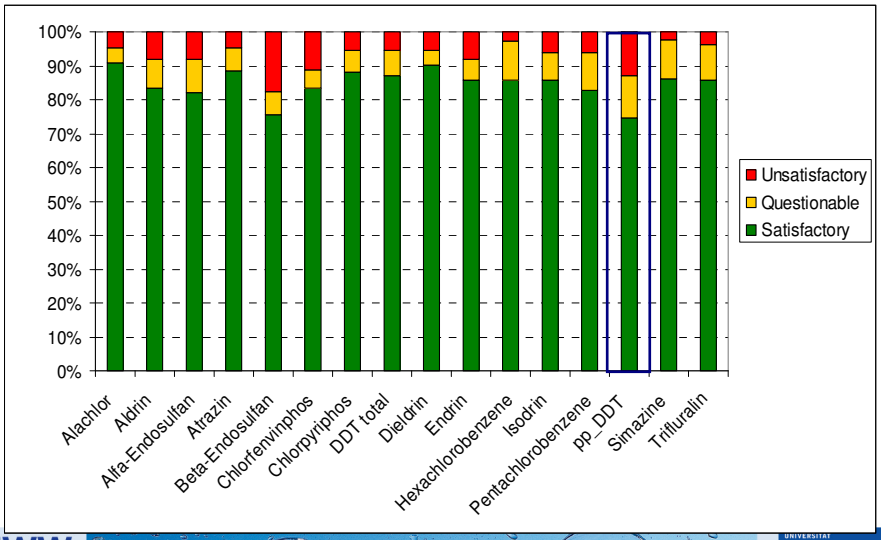
- 01-Alachlor
- 02-Atrazine
- 03-Simazine
- 04-Chlorfenvinphos
- 05-Chlorpyriphos
- 06-Aldrin
- 07-Dieldrin
- 08-Endrin
- 09-Isodrin
- 10-DDT_total (As sum of op'-DDT, pp'-DDT, pp'-DDD, and pp'-DDE)
- 11-pp-DDT (Also to be reported as single compound)
- 12-Hexachlorobenzene
- 13-Pentachlorobenzene
- 14-Trifluralin
- 15-Alfa-Endosulfan
- 16-Beta-Endosulfan

Aufgestockte Konzentrationen [µg/l]

Parameter	Batch A	Batch B	Batch C	Batch D
Alachlor	0,0403	0,1344	0,2150	0,4838
Atrazin	0,1077	0,1939	0,4523	0,0431
Simazin	0,2542	0,5083	0,0565	0,1694
Chlorfenvinphos	0,3730	0,0725	0,1036	0,1658
Chlorpyriphos (-ethyl)	0,1064	0,2128	0,2979	0,0304
Aldrin	0,1442	0,2307	0,0247	0,0577
Dieldrin	0,2583	0,0328	0,0861	0,2009
Endrin	0,0490	0,0979	0,2285	0,2938
Isodrin	0,2880	0,1440	0,0600	0,0240
op´-DDT	0,0909	0,0682	0,0284	0,1193
pp´-DDT	0,0662	0,0276	0,0883	0,1159
pp´-DDD	0,0886	0,0665	0,1163	0,0277
pp´-DDE	0,1193	0,0682	0,0284	0,0909
Hexachlorbenzol	0,0302	0,3402	0,0907	0,2646
Pentachlorbenzol	0,3586	0,0266	0,2390	0,0930
Trifluralin	0,2041	0,2268	0,3629	0,0567
alfa-Endosulfan	0,2076	0,0415	0,3114	0,1453
beta-Endosulfan	0,0353	0,2824	0,0706	0,1412

DDT, Total

Gesamtbewertung der Daten

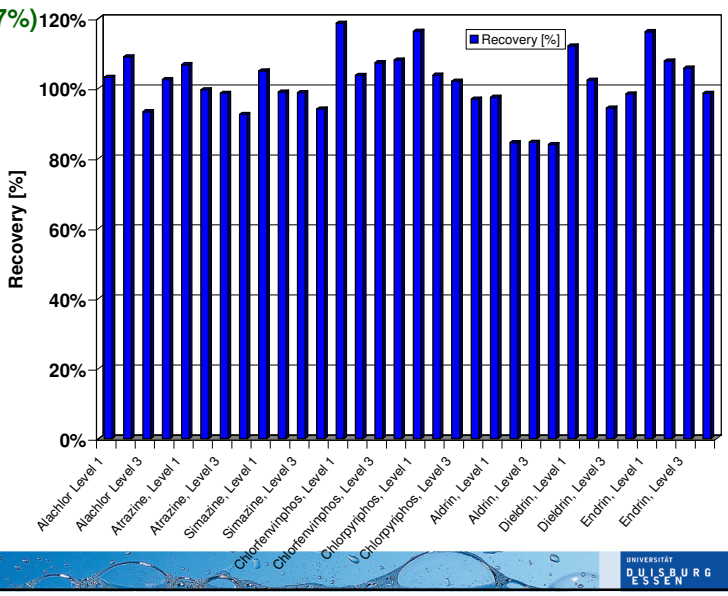


Gesamtbewertung der Daten

Satisfactory, Mean (%)	84,7	
Max (%)	90,7	Alachlor
Min (%)	74,5	pp-DDT
Questionable, mean (%)	8,3	
Unsatisfactory, mean (%)	7,0	

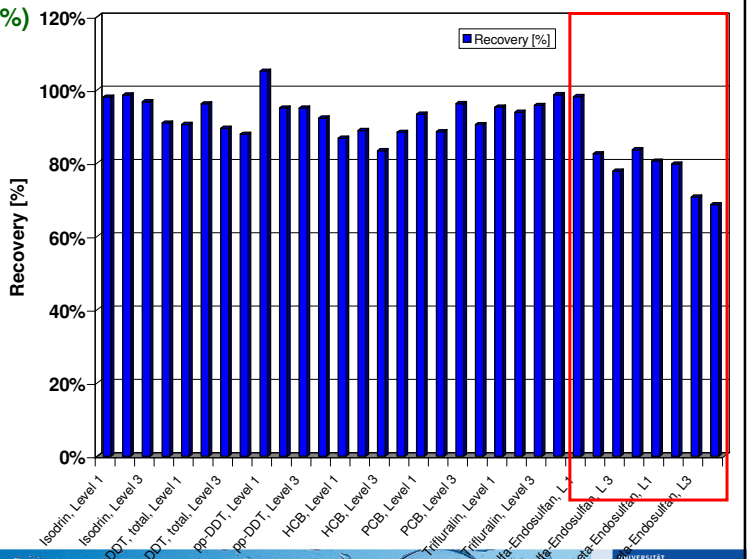
Wiederfindungsraten – Zusammenf. (I)

(Mean = 95,7%)

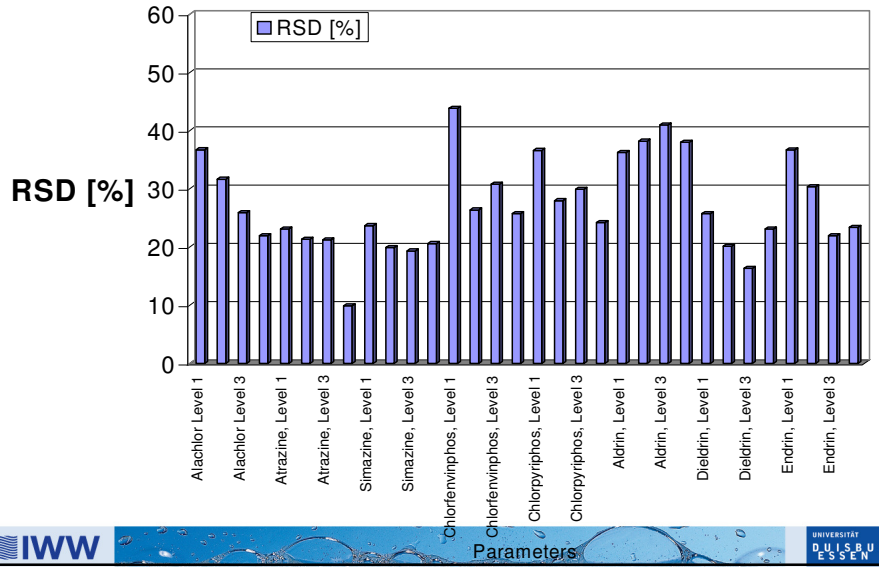


Wiederfindungsraten – Zusammenf. (II)

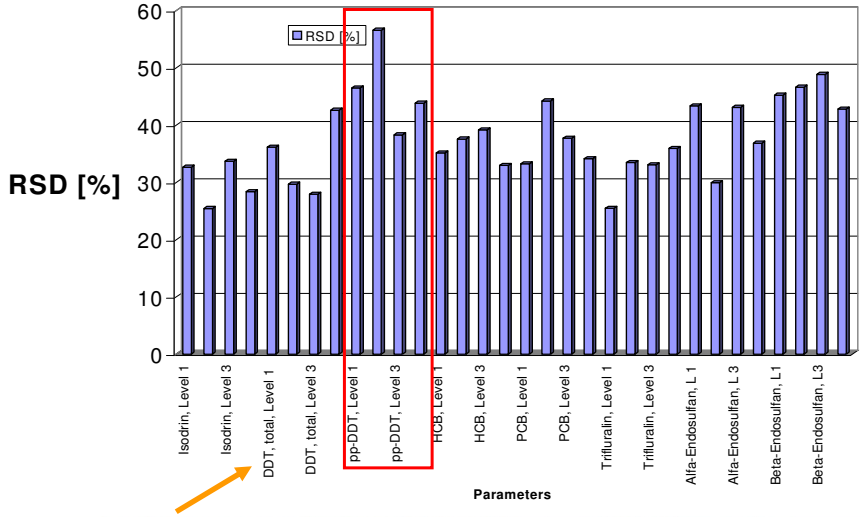
(Mean = 95,7%)



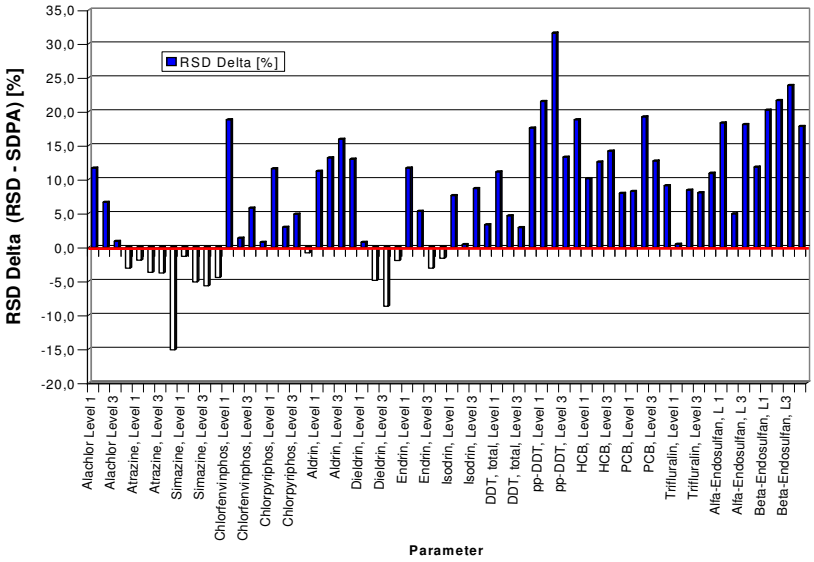
Relative Standardabweichungen (I)



Relative Standardabweichungen (II)



Berechnete RSD im Vergleich mit festgelegter SDPA (25%)



IWW

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Überblick

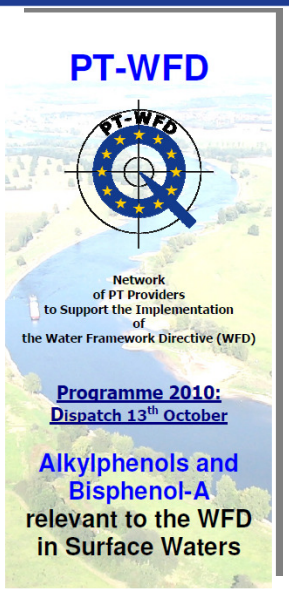
- Kurzvorstellung PT-WFD Netzwerk
- Charakteristika der PT-WFD-Ringversuche
- Ringversuch PT 2/2009 „Selected Pesticides“
  - Ergebnisse
  - Besonderheiten
- Ringversuch PT 3/2010 „Alkylphenols and Bisphenol A“
  - Ergebnisse
  - Besonderheiten
- Jahresprogramm 2011

IWW

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

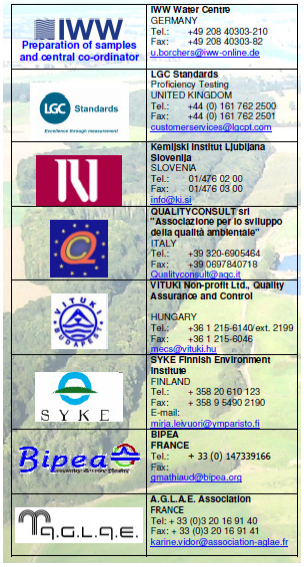
PT Programm 2010

- Alkylphenols and BPA Relevant to the WFD in Surface Waters
- Versand: 13. Okt 2010
- Koordinator:
  - IWW
  - Kontakt:
    - Friedrich Werres
    - Ulrich Borchers
- Synchron mit PBDE PT der AQS-BW



Die Partner

- Organisator
  - IWW Water Centre
- Kooperierende Partner
  - LGC Standards, UK
  - Kemijski inštitut, Slovenia
  - QualityConsult, Italy
  - VITUKI Nonprofit Ltd, Hungary
  - SYKE Finnish Environment Inst.
  - BIPEA, France
  - AGLAE, France



Die 47 Teilnehmer

Partner	No.	Geographical Distribution	No results
IWW:	29	24 DE; 2 BE; 1 IT; 1 AT; 1 NL	0
LGC:	5	5 UK ???	1
VITUKI:	0	-	0
QC:	2	2 IT	0
KI SL:	1	1 SL	0
SYKE:	3	3 FI	0
BIPEA	7	7 FR	2

Geografische Ausgewogenheit jeweils ein Problem (Lösung?)

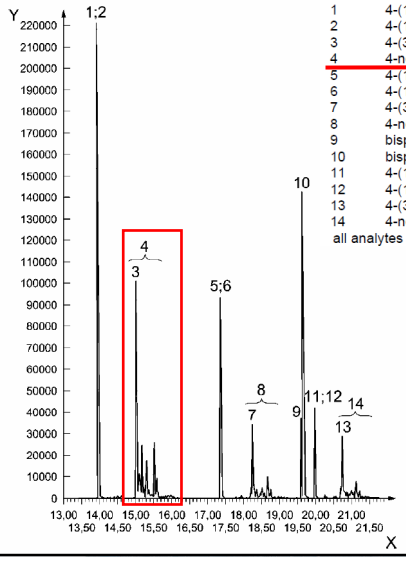
Die Parameter im Ringversuch

Parameter and group of parameters *	AA-EQS value (inland surface water) [µg/l]	PT concentration range [µg/l]
(24) Nonylphenol ** (CAS 25154-52-3) **(4-nonylphenol)** (CAS 84852-15-3)	0,3	0,08 – 1,0
(25) Octylphenol ** (CAS 1806-26-4) **(4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)-phenol)** (CAS 140-66-9)	0,1	0,02 – 1,0
(..) **Bisphenol A** *** (CAS 80-05-7)	-	0,02 – 1,0

Nur 3 Parameter zu bestimmen

- **01-4-Nonylphenol**
  - **Das Problem mit der Definition:**
    - **4-Nonylphenol ist eine <u>Mischung verzweigter Isomere</u> die in Technischen Produkten vorkommt**
    - **Daher ist der Parameter ein Konventions-Parameter (Summenparameter)**
    - **Dies ist in der EQS Liste der PS (No. 24) nicht ganz klar dargestellt (falsche CAS Nummer)**
- **02-Octylphenol**
- **03-Bisphenol-A (BPA)**

4-Nonylphenol (Isomere!)



1 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (OP-TMS)
2 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (ring-$^{13}C_6$) (OP-$^{13}C_6$-TMS)
3 4-(3,6-dimethyl-3-heptyl)phenol (ring-$^{13}C_6$) (363 NP-$^{13}C_6$-TMS)
4 4-nonylphenol (mixture of isomers) (NP-TMS)
5 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol monoethoxylate (OP$_1$EO-TMS)
6 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol monoethoxylate (ring-$^{13}C_6$) (OP$_1$EO-$^{13}C_6$-TMS)
7 4-(3,6-dimethyl-3-heptyl)phenol monoethoxylate (ring-$^{13}C_6$) (363 NP$_1$EO-$^{13}C_6$-TMS)
8 4-nonylphenol monoethoxylate (mixture of isomers) (NP$_1$EO-TMS)
9 bisphenol A-d16 (BPA-d16-TMS)
10 bisphenol A (BPA-TMS)
11 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol diethoxylate (OP$_2$EO-TMS)
12 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol diethoxylate (ring-$^{13}C_6$) (OP$_2$EO-$^{13}C_6$-TMS)
13 4-(3,6-dimethyl-3-heptyl)phenol diethoxylate (ring-$^{13}C_6$) (363 NP$_2$EO-$^{13}C_6$-TMS)
14 4-nonylphenol diethoxylate (mixture of isomers) (NP$_2$EO-TMS)
all analytes as trimethylsilyl (TMS) derivatives

Assigned Values (Spike + Matrix)

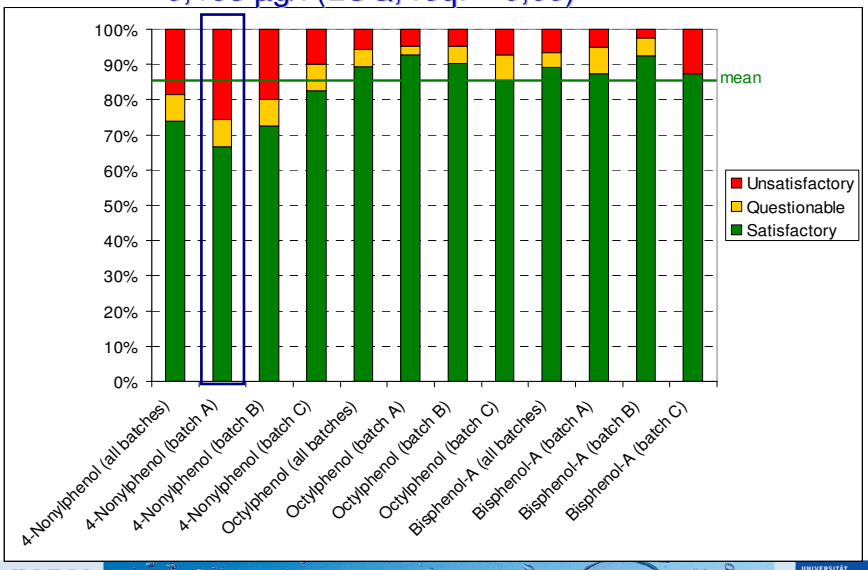
Parameter	Level	Unit	Assigned value	Uexp [%]	Spike	Matrix content
01-4-Nonylphenol	1	µg/l	0,1579	11,3	0,1016	0,0563
01-4-Nonylphenol	2	µg/l	0,3272	8,6	0,2709	0,0563
01-4-Nonylphenol	3	µg/l	0,7420	7,3	0,6857	0,0563
02-Octylphenol	1	µg/l	0,0679	4,9	0,0644	0,0035
02-Octylphenol	2	µg/l	0,1725	5,3	0,1691	0,0035
02-Octylphenol	3	µg/l	0,6556	4,6	0,6522	0,0035
03-Bisphenol-A (BPA)	1	µg/l	0,0815	6,4	0,0486	0,0329
03-Bisphenol-A (BPA)	2	µg/l	0,4682	4,7	0,4353	0,0329
03-Bisphenol-A (BPA)	3	µg/l	0,3594	4,2	0,3265	0,0329

Parameter and group of parameters *	AA-EQS value (inland surface water) [µg/l]	PT concentration range [µg/l]
(24) Nonylphenol ** (CAS 25154-52-3) **(4-nonylphenol)** (CAS 84852-15-3)	0,3	0,08 – 1,0
(25) Octylphenol ** (CAS 1806-26-4) **(4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)-phenol)** (CAS 140-66-9)	0,1	0,02 – 1,0
(..) **Bisphenol A** *** (CAS 80-05-7)	-	0,02 – 1,0

IWW UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Gesamtbewertung der Daten

0,158 µg/l (LOQ, req. = 0,09)

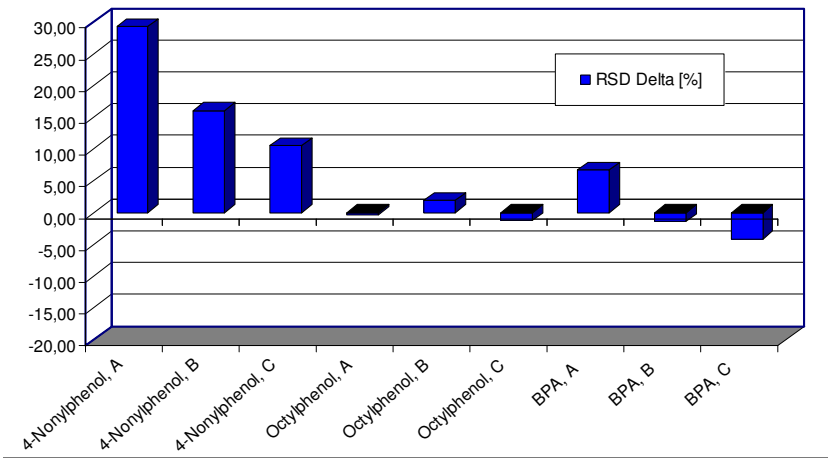


IWW UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Gesamtbewertung der Daten

Satisfactory, Mean (%)	84,2%	
Max (%)	92,7%	Octylphenol, Batch C (high)
Min (%)	66,7%	Nonylphenol, Batch A (low)
Questionable, mean (%)	5,5%	
Unsatisfactory, mean (%)	10,3%	

Berechnete RSD im Vergleich mit festgelegter SDPA (25%)



Fazit

- **Gutes Leistungsbild bei den Laboren**
  - Trotz erhöhter Schwierigkeit durch
    - partikelhaltige Proben
    - niedrige Konzentrationen
    - „Summenparameter“
- **Die vorgegebene Standardabweichung (25%) wird im Mittel überschritten**
  - Reale Leistung ist bei vielen Parametern eher unter der pauschal geforderten
  - Gewisse Selektivität durch die Vorgaben
- **Noch hat das System recht wenige Teilnehmer**
  - wirtschaftlich nicht einfach (500 EUR Max.)
  - Aussage über Leistungsbild in Europa schwierig
    - Statistik ist aber belastbar und OK!

Jahresprogramm 2011