

280

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Piia Pessala ja Miia Aalto

# Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 7/2002

Akuutti valobakteeritesti vesinäytteille

Helsinki 2003

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS

**280**

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Piia Pessala ja Miia Aalto

# Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 7/2002

Akuutti valobakteeritesti vesinäytteille

Pätevyyskokeen järjestäjä:  
Suomen ympäristökeskus, laboratorio  
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki  
Puh. (09) 403 000, telekopio (09) 4030 0890

ISBN 952-11-1428-2  
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Edita Prima Oy  
Helsinki 2003

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO	4
2	TOTEUTUS	4
2.1	Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt	4
2.2	Osallistujat	4
2.3	Näytteet	4
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	4
2.3.2	Näytteiden testaaminen	5
2.3.2.1	Näytteiden homogeenisuus	5
2.3.2.2	Näytteiden säilyvyys	5
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	5
2.5	Analyysimenetelmät	5
2.6	Tulosten käsittely	5
2.6.1	Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo, vertailuarvo ja z-arvo	6
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	6
3.1	Tulokset	6
4	YHTEENVETO	8
5	SUMMARY	8
	KIRJALLISUUS	9
	LITTEET	
Liite 1	Pätevyyskokeeseen 7/2002 osallistuneet laboratoriot	10
Liite 2	Näytteiden valmistus	11
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	12
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	13
Liite 7.	Laboratorioiden analyysimenetelmät	14
Liite 6	Laboratorioiden ilmoittamat tulokset	15
Liite 7	Laboratorioiden tulokset graafisesti esitettynä	16
Liite 8	Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	17
Liite 9	SYKEN tulosten z arvon laskenta	18
	KUVAILELEHTI	19
	DOCUMENTATION PAGE	20

# 1 Johdanto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen valobakteeritestiä tekeville laboratorioille lokakuussa 2002. Akuuttia myrkyllisyyttä *Vibrio fischeri* –bakteerille määritettiin synteettisestä näytteestä ja jätevesinäytteestä.

Pätevyyskokeen tarkoituksena oli valobakteeritestiä käyttävien laboratorioiden tulosten vertailu.

Pätevyyskokeen järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 mukaisia suosituksia ja ILACin vertailukokeiden järjestäjille antamia ohjeita.<sup>1,2</sup>

Pätevyyskoe valobakteeritestistä järjestettiin ensimmäisen kerran Suomessa. Kokeen järjestäjät kiittävät Aboatox Oy:tä SYKELLE näytteiden testaamiseen antamista testikiteistä.

## 2 Toteutus

### 2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjestämisen vastuuhenkilöt olivat:

Irma Mäkinen	koordinaattori
Sami Huhtala	tekninen koordinaattori
Piia Pessala	analytiikan asiantuntija

### 2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui 6 laboratoriota.

Pätevyyskokeeseen osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1.

### 2.3 Näytteet

#### 2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Osallistuneille laboratorioille toimitettiin yksi synteettinen näyte. Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä 3,5-dikloorifenolia ionivapaaseen veteen. Lisäksi toimitettiin yksi jätevesinäyte. Jätevesinäyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä sinkkisulfaattia asumajäteveteen. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2.

Näytteet lähetettiin laboratorioille 29.10.2002 pikakuljetuksina.

Näytteet pyydettiin analysoimaan 31.10 – 1.11.2002

Laboratoriota pyydettiin palauttamaan tulokset 20.11.2002 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 50/2002.

## 2.3.2 Näytteiden testaaminen

### 2.3.2.1 Näytteiden homogeenisuus

Synteettiselle näytteelle homogeenisuustestaus tehtiin kemiallisilla määrityksillä kolmesta näytepullosta ja jätevesinäytteelle kahdeksasta näytepullosta kahtena rinnakkaismäärityksenä. Näytteet olivat homogeenisia (liite 3).

### 2.3.2.2 Näytteiden säilyvyys

Näytteiden myrkyllisyys (EC50) määritettiin valmistamisen jälkeen, toimitusajankohtana sekä analysointiajankohtana (liite 4). Näytteissä ei tapahtunut tänä aikana merkitseviä muutoksia.

## 2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioilta ei saatu näytteisiin tai tuloksiin liittynyttä palautetta.

## 2.5 Analyysimenetelmät

*Vibrio fischeri* –bakteerin akuutti myrkyllisyystesti on standardisoitu menetelmä, jossa tutkitaan näytteiden vaikutusta bakteerin valontuottoon<sup>3</sup>. Haitallisesti vaikuttavat näytteet ja niiden laimennokset inhiboivat valontuottoa ja se voidaan havaita luminesenssin vähenemisenä. Testi suoritetaan mittaamalla bakteerin valontuotto alkuhetkellä ja lisäämällä sen jälkeen testiputkeen näytelaimennosta. Valontuotto mitataan uudelleen määrätyn inkubointiajan jälkeen ja saatuja tuloksia verrataan myrkyttömään kontrollinäytteeseen (2 % NaCl).

Näytelaimennoksien aiheuttamista valontuoton inhibitioista (%) voidaan laskea lineaarisella regressioanalyysillä esim. EC50-arvo eli näytepitoisuus, mikä aiheuttaa valontuoton vähenemisen puoleen. Standardin mukaan EC50-arvojen laskemisessa ei tulisi yleensä käyttää tuloksia, jotka antavat alle 10 % tai yli 90 % inhibition. Laskuissa huomioidaan myös mahdolliset kontrollinäytteen valontuoton muutokset laskemalla nk. korjauskerroin, jonka tulisi standardin mukaan olla välillä 0,6-1,8. Testiä voidaan käyttää mm. jätevesien myrkyllisyyksien testaamiseen. Suurin tutkittava näytepitoisuus on usein 50 %.

Pätevyyskokeessa pyydettiin osallistujia määrittämään näytteiden akuutti myrkyllisyys *Vibrio fischeri* –bakteerille laboratorion normaalisti käyttämällä menetelmällä. Menetelmiä ei pyritty varsinaisesti harmonisoimaan, vaan selvittämään kuinka paljon valobakteeritestin tulokset normaalisti vaihtelevat laboratorioittain. Tuloksissa eri testikittierillä tehtyjä määrityksiä käsiteltiin eri menetelminä. Käytetyt menetelmät on esitetty liitteessä 5.

## 2.6 Tulosten käsittely

Laboratorioiden ilmoittamat tulokset ovat liitteessä 6. Varsinaista vertailuarvoa näytteille ei ole määritetty. Liitteessä 7 on tulokset esitetty graafisesti. Koko tulosaineiston suuren hajonnan vuoksi tulokset on ryhmitelty testeissä käytettyjen kittierien mukaisesti.

Järjestävän laboratorion (SYKE) tulokset ovat tunnuksilla 1, 6 ja 8. SYKE käytti kolmea eri testikittierää, joilla saadut tulokset ovat eri tunnuksilla tulosaineistossa.

### 2.6.1 Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo, vertailuarvo ja z -arvo

Pätevyyskokeen tulosaineiston pienuuden ja käytettyjen testikittierien erilaisuudesta johtuvan tulosten hajonnan takia ei kokonaiskeskihajonnalle ole asetettu tavoitearvoja. Tuloksille ei ole myöskään laskettu z-arvoja (*z score*). Osallistujat voivat käyttää vertailuarvona oman testikittieränsä tulosten keskiarvoa ja kokonaiskeskihajonnan tavoitearvona omaa mittausepävarmuuttaan tai muuta tulosten hajonnalle hyväksyttyä arvoa (esimerkiksi 30 %). Tulosten z-arvot osallistujat voivat laskea itse liitteessä 9 olevaa SYKEN tulosten käsittelyä mallina käyttäen. z-arvon perusteella laboratorion tuloksia voidaan pitää tyydyttävänä, kun  $|z| \leq 2$ .

## 3 Tulokset ja niiden arviointi

### 3.1 Tulokset

Synteettiselle näytteelle S1 (3,5-dikloorifenoli) kahden eri inkubointiajan (15 min ja 30 min) jälkeen laskettujen EC50-arvojen keskiarvot olivat 10,3 % ja 10,1 % sekä vastaavat keskihajonnat 25 % ja 27 %. Jätevesinäytteelle S2 tulosten hajonta oli huomattavasti suurempi, 42 % (30 min inkubointiaika) EC<sub>50</sub>-arvojen keskiarvon ollessa 27,4 %. Jätevesinäyte sisälsi mm. sinkkisulfaattia.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen 7/2002 tuloksista  
Table 1. Summary of the results on the proficiency test 7/2002

Näyte S1				
Menetelmä <sup>1)</sup>	Aika	X <sup>2)</sup> (EC 50)	s <sup>3)</sup>	RSD % <sup>4)</sup>
I (n = 2x4) <sup>5)</sup>	15 min	8,49	1,42	17
	30 min	8,09	1,69	21
II (n = 2x2) <sup>5)</sup>	15 min	13,60	0,24	1,8
	30 min	13,53	0,33	2,4
III (n= 3x1) <sup>5)</sup>	15 min	12,17	1,55	13
	30 min	12,23	1,10	9,0
IV (n=2x1) <sup>5)</sup>	15 min	8,35	0,07	0,8
	30 min	8,25	0,07	0,9
Näyte S2				
Menetelmä <sup>1)</sup>	Aika	X <sup>2)</sup> (EC 50)	s <sup>3)</sup>	RSD % <sup>4)</sup>
I (n = 2x4) <sup>5)</sup>	30 min	33,53	8,30	25
II (n = 2x2) <sup>5)</sup>	30 min	13,30	1,25	9,4
III (n= 3x1) <sup>5)</sup>	30 min	2,43	0,45	19
IV (n= 2x1) <sup>5)</sup>	30 min	30,9	10,61	34

- <sup>1)</sup> Testikitit: I VF 1302      <sup>2)</sup> määrittäminen tehty vain yhdessä  
 II VF 4801      laboratoriossa (SYKE)  
 III 91886A  
 IV VF 3902

Tulokset ryhmiteltiin eri testikittierien mukaan (= eri analyysimenetelmät). Tilastollinen tarkastelu tehtiin eniten käytetyllä testikitillä ja muilla testikiteillä saatujen tulosten välillä. Tulosaineiston pienuuden takia tarkastelu on vain suuntaa antavaa (liite 8).

Näytteen S2 osalta on käsitelty pääasiassa 30 minuutin mittaustuloksia, sillä kaikki laboratoriot eivät ilmoittaneet 15 minuutin tulosta.

Testikittierät erosivat toisistaan valmistusajankohdan ja valmistajan osalta. Synteettisen näytteen S1 määrittämisessä testikittierää I käytettäessä tulosten hajonta oli suurin. Tulosten hajonta oli pienin testikittiä IV käytettäessä johtuen osittain siitä, että tulokset edustavat vain yhtä laboratoriota. Synteettisen näytteen määrittämisessä erot tulosten keskiarvoissa 15 min ja 30 min inkuboinnin jälkeen olivat pieniä. Testikiteillä I ja IV saatiin yhteneväiset tulokset. Vastaavasti testikiteillä II ja III saatujen tulosten keskiarvot poikkesivat vain vähän toisistaan.

Sinkkisulfaattia sisältäneen jätevesinäytteen S2 määrittämisessä tulosten hajonta oli suurin testikittiä IV käytettäessä, vaikka ne edustivatkin vain yhden laboratorion tuloksia. Tulosten hajonta oli pienin testikittiä II käytettäessä, jota käytti kaksi laboratoriota. Suurimmat EC 50-arvot saatiin testikiteillä I ja IV, joista testikittiä I käytti neljä laboratoriota ja testikittiä IV yksi laboratorio. Nämä testikittierät oli valmistettu v. 2002. Poikkeavimmat tulokset näytteestä S2 sai laboratorio 7, joka käytti iältään vanhinta kittierää. Tällä testikitillä saadut synteettisen näytteen tulokset olivat kuitenkin yhteneväisiä esim. testikitillä II saatujen tulosten kanssa.

Taulukko 2. SYKEN laboratorion tulokset kolmella testikittierällä määritettynä  
*Table 2. Results obtained by SYKE using three different testkit batches*

Menetelmä	Näyte S1 (30 min) - EC 50		Näyte S2 (30 min) - EC 50	
		X		X
I VF1302	9,5		32,0	
	9,9	9,7	24,5	28,25
II VF4801	14,0		14,2	
	13,5	13,75	13,4	13,8
IV VF3902	8,3		23,4	
	8,2	8,25	38,4	30,9

Jos tarkastellaan vain yhdessä laboratoriossa (SYKE) kolmella eri testikitillä saatuja tuloksia, näytteestä S1 testikitti II:lla saatiin hieman suurempia tuloksia kuin muilla testikiteillä (taulukko 2). Toisaalta samalla testikitillä (II) saadut tulokset näytteestä S2 olivat pienimmät. Yhteneväisimmät tulokset todettiin molemmista näytteistä testikiteillä I ja IV yhdessä laboratoriossa analysoituna.

Testikittien lisäksi tuloksiin on voinut vaikuttaa mm. näytteiden esikäsittelyssä, kuten pH:n säädössä ja laimennusvedessä, esiintyvät laboratorioden väliset erot. Erityisesti näytteellä S2 pH-arvon merkitys voi olla huomattava, sillä testin pH-alueella sinkin spesiaatio voi muuttua, jolloin myös sen myrkyllisyys muuttuu. Yksi syy näytteellä S2 saatuihin suuriin hajontoihin voikin olla testisuspensioiden pH-arvojen vaihtelussa.

Kokeellisessa testauksessa esiintyvän vaihtelun lisäksi tuloksiin vaikuttavat myös laskennalliset seikat. Saataviin EC50-arvoihin vaikuttaa mm. laskuissa käytettyjen tulospisteiden lukumäärä sekä se käytetäänkö laskuissa myös alle 10 % ja yli 90 % inhibition aiheuttavia näytelaimennoksia. Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioden käytännöt vaihtelivat edellä mainittujen seikkojen osalta. Tuloksiin voi vaikuttaa myös jossain määrin korjauskertoimen arvo. Pätevyyskokeessa korjauskertoimien arvot vaihtelivat välillä 0,8-1,1.

SYKEN järjestämässä pätevyyskokeessa saadut tulokset ovat samansuuntaisia aiempien kansainvälisten pätevyyskokeiden kanssa. Suhteelliset keskihajonnat olivat suurempia sinkkisulfaattia sisältävälle jätevesinäytteelle (S2: 42 %) kuin orgaanista 3,5-dikloorifenolia



sisältävälle synteettiselle näytteelle (S1: 27 %) inkubointiajan ollessa 30 min. Espanjassa järjestettiin valobakteeritestin pätevyyskoe kolmessa eri vaiheessa jätevesien ja synteettisten näytteiden analysoimiseksi.<sup>4</sup> Kolmannessa vaiheessa v. 1995 laboratoriot käyttivät omia testikittejä ja menettelyjä. Sinkkisulfaattia sisältäneen näytteen ja epäorgaanisia yhdisteitä sisältäneiden näytteiden tulosten keskihajonta oli suuri (RSD: 33-66 %) verrattuna orgaanisia yhdisteitä sisältäviin näytteisiin (RSD: 14-34 %). Tässä viimeisessä vaiheessa suhteellinen keskihajonta koko tulosaineistossa oli 36 %. Standardissa ilmoitettu suhteellinen keskihajonta pH-säätämättömän 3,5-dikloorifenoliliuoksen EC50-arvolle on 9,6 % ja sinkkisulfaattiliuoksen EC50-arvolle 33,6 %.<sup>3</sup> Tulosaineisto on pätevyyskokeesta, johon osallistui 15 laboratoriota.

SYKEN pätevyyskokeeseen 7/2002 osallistui kuusi laboratoriota. Varsinaista pätevyuden arviointia ei tehty aineiston pienuuden ja eri analyysimenetelmistä johtuvien erojen vuoksi. Osallistujat voivat halutessa laskea omille tuloksilleen z-arvot.

Erot laboratoriodien tuloksissa olivat selviä, kun käytössä oli eri testikittierä. Erot voivat johtua myös muista tekijöistä kuin eri testikittien käytöstä.

## 4 Yhteenveto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti lokakuussa 2002 pätevyyskokeen valobakteerilla tehtävästä akuutista myrkyllisyystestauksesta. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä kuusi laboratoriota. Yksi laboratorioista toimitti tulokset määritettynä kolmella eri menetelmällä.

SYKEN järjestämässä pätevyyskokeessa saadut tulokset ovat samansuuntaisia aiempien kansainvälisten pätevyyskokeiden kanssa. Suhteelliset keskihajonnat olivat suurempia sinkkisulfaattia sisältävällä jätevesinäytteelle (42 %) kuin orgaanista 3,5-dikloorifenolia sisältävälle synteettiselle näytteelle (27 %) inkubointiajan ollessa 30 min.

Tässä pätevyyskokeessa ei tehty varsinaista tulosten arviointia tulosaineisto pienuuden ja eri analyysimenetelmistä johtuvan erojen vuoksi.

Eri testikittierillä saatujen tulosten keskiarvojen erot olivat joissakin tapauksissa merkitseviä.

## 5 Summary

The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for *Vibrio fischeri* acute toxicity in October 2002. One artificial sample and one municipal waste water sample was distributed. In total six laboratories participated to the proficiency test. The organizing laboratory reported the results analyzed using three different test kits.

The results of each laboratory are presented in Appendix 6 and the summary of the results is presented in Table 1.

The mean value, the median value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated. The variation of the results (27 % for the synthetic sample containing 3,5 dichlorophenol and 42 % for the waste water sample containing zink sulphate) were rather similar with the data reported in international proficiency tests. In this proficiency test the performance of the participants was not evaluated.

The analytical methods are presented in Appendix 5. The differences of the results obtained by different analytical methods (different test kits) were obvious (Appendices 7 and 8).

## KIRJALLISUUS

1. ISO/IEC Guide 43-1, 1996. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes.
2. ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
3. ISO 11348-3, 1998. Water quality. Determination of the inhibitory effects of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) – Part 3: Method using freeze-dried prepared bacteria. International Organization for Standardization, Geneva.
4. Ribo, J.M., 1997. Interlaboratory comparison studies of luminescence bacteria toxicity bioassay. Environ. Toxicol. Water Qual Jan 1997, 283-294.

**LIITE 1. PÄTEVYYSKOKEESEEN 7/2002 OSALLISTUNEET LABORATORIOT***Appendix 1. Participants in the proficiency test 7/2002*

Ekolab Environmental Oy, Helsinki

Kymen ympäristölaboratorio, Kouvola

Länsi-Suomen ympäristökeskus, Kokkolan toimipaikka

National Institute of Chemical Physics and Biophysics, Ecotoxicology group, Tallinn, Viro

Pirkanmaan ympäristökeskus, laboratorio

Suomen ympäristökeskus, laboratorio

**LIITE 2. NÄYTTEIDEN VALMISTUS***Appendix 2. Preparation of the samples*

<b>Näyte</b> <i>Sample</i>	<b>Näytematriisi</b> <i>Type of sample</i>	<b>Reagenssi / pitoisuus</b> <i>Added reagents/Conc.</i>	<b>Lisäys → pitoisuus</b> <i>Addition → concentration</i>
<b>S1</b>	Synteettinen	Aldrich (97 %) 3,5-dcp c = 750 mg/l	500 ml / 15 l → <b>25 mg/l</b>
<b>S2</b>	Asumajätevesi	ZnSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O J.T. Baker lot. 0034610010 c = 1500 mg/l (Zn <sup>2+</sup> )	500 ml / 15 l → <b>50 mg/l</b>

**LIITE 3. NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS***Appendix 3. Testing of homogeneity*

Määrittys / Näyte <i>Analyte / Sample</i>	n	2s <sub>t</sub> %	X	σ	s <sub>a</sub>	s <sub>a</sub> /σ	s <sub>b</sub>	s <sub>b</sub> /σ
S1 (mg/l: TOC)*	3	15	11,12	1,67	0,06	0,040	~0	~0
S2 (mg/l: Zn <sup>2+</sup> ) **	8	15	53,04	7,96	0,53	0,067	0,299	0,038

Homogeenisuustestauksen tuloksia esittävän taulukoiden merkinnät:

- 2st % = kokonaiskeskihajonnan tavoiteprosentti (*the target percent value for the total standard deviation*)  
X = testaus aineiston keskiarvo (*the mean value of the testing data*)  
σ = kokonaiskeskihajonta (*the total standard deviation*)  
s<sub>a</sub> = analyttinen hajonta testauksessa (*the analytical standard deviation*)  
s<sub>b</sub> = näytepullojen välinen hajonta testauksessa (*the sampling standard deviation*)  
s = testaustulosten hajonta  
n = homogeenisuustestauksessa käytettyjen näytteiden lukumäärä (*the number of samples*)  
\* synteettisten näytteiden homogeenisuustestaus tehtiin kolmesta näytteestä TOC määrittämisen avulla.  
\*\* Asumajätevesinäytteen homogeenisuus testaus tehtiin määrittämällä sinkki (Zn<sup>2+</sup>) AAS:illa

Synteettisten näytteiden homogeenisuus testattiin kolmesta näytepullosta. Pulloista saadut tulokset eivät poikenneet merkittävästi toisistaan. Analyttinen hajonta (s<sub>a</sub>) ja pullojen välinen hajonta (s<sub>b</sub>) laskettiin varianssianalyysin avulla. Pätevyyskokeen homogeenisuustestauksessa asetettiin seuraavat tavoitteet:

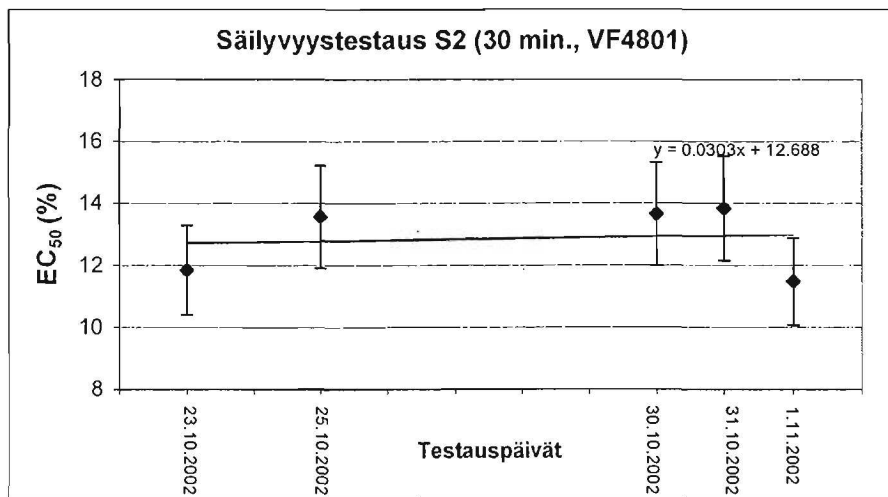
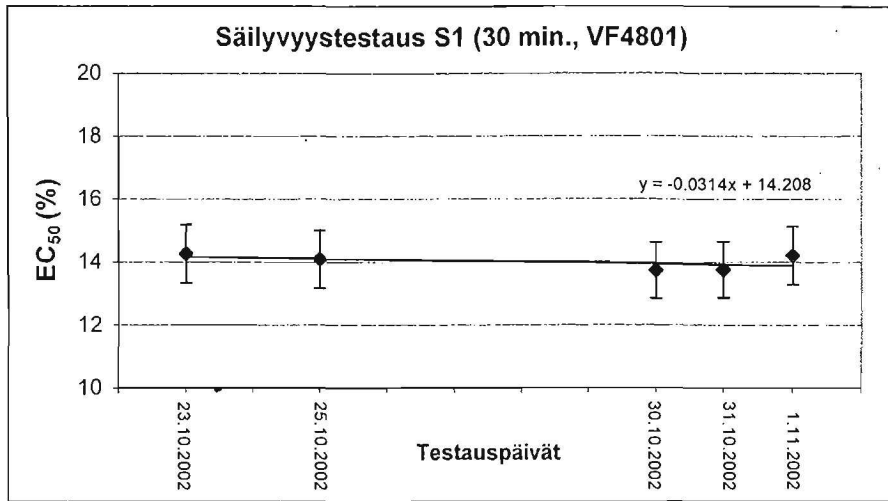
$$s_a/\sigma < 0,3 \quad (\text{analysointi on riittävän toistettavaa homogeenisuustestaukseen})$$

$$s_b/\sigma < 0,3 \quad (\text{näyte on jaettu homogeenisesti}).$$

Yllä oleville näytteille sekä suhde s<sub>a</sub>/σ että s<sub>b</sub>/σ olivat pienempiä kuin asetettu tavoite 0,3. Näytteitä voidaan pitää homogeenisina.

## LIITE 4. NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

Appendix 4. Testing of stability



Näytteissä ei ole havaittavissa merkittäviä säilyvyydestä johtuvia muutoksia.

**LIITE 5. LABORATORIOIDEN ANALYYSIMENETELMÄT***Appendix 5. Analytical methods*

Kaikki pätevyyskokeeseen osallistuneet laboratoriot käyttivät testaukseen kaupallista kylmäkuivattua bakteerikantaa. Kaupallisen kitin valmistaja oli seitsemässä testitapauksessa kahdeksasta suomalainen Aboatox Oy. Yhdessä tapauksessa bakteerisuspension valmistaja oli suomalainen Labsystems, joka on valmistanut Aboatoxin valobakteerikittiä vastaavaa tuotetta. Näin ollen laboratorioden käyttämien menetelmien oletetaan olleen bakteerisuspensioiden käsittelyn osalta hyvin samanlaisia.

Tuloksissa eri testikittierillä tehtyjä määryksiä käsitellään eri menetelminä.

<b>Määrittys</b> <i>Analyte</i>	<b>Koodi</b> <i>Code</i>	<b>Menetelmä (testikittierä)</b> <i>Method (the kit batch used for testing)</i>
<b>Valobakteeritesti</b>	1	VF 1302
	2	VF 4801
	3	91886A
	4	VF 3902

## LIITE 6. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET

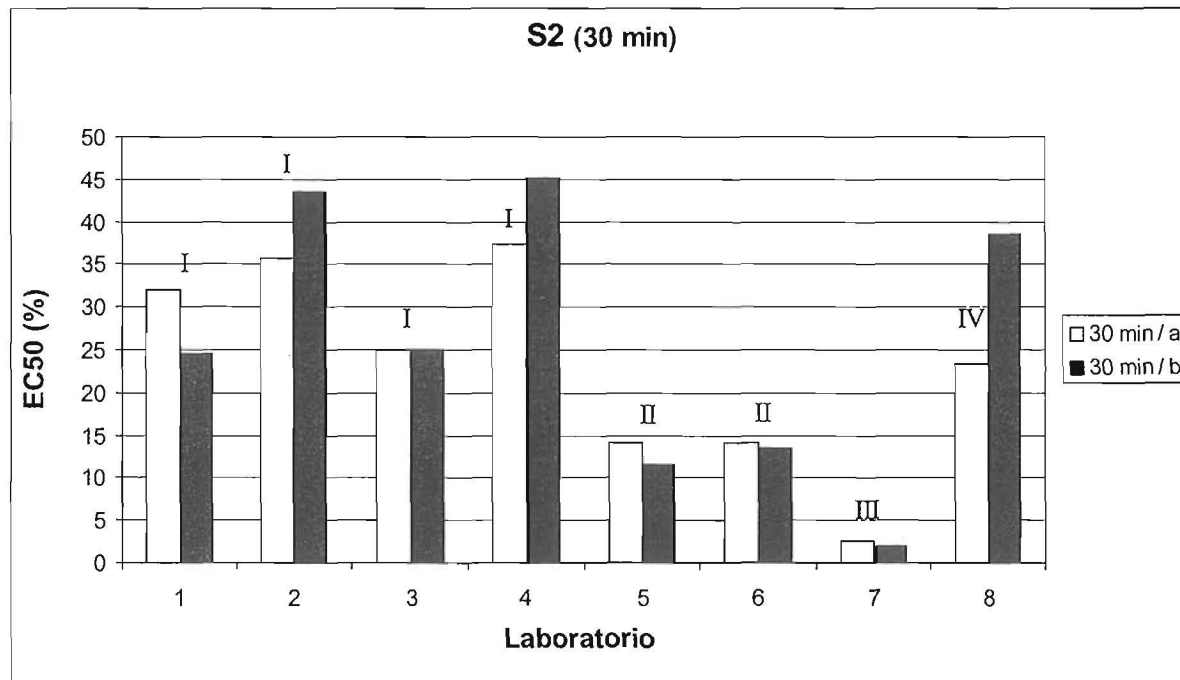
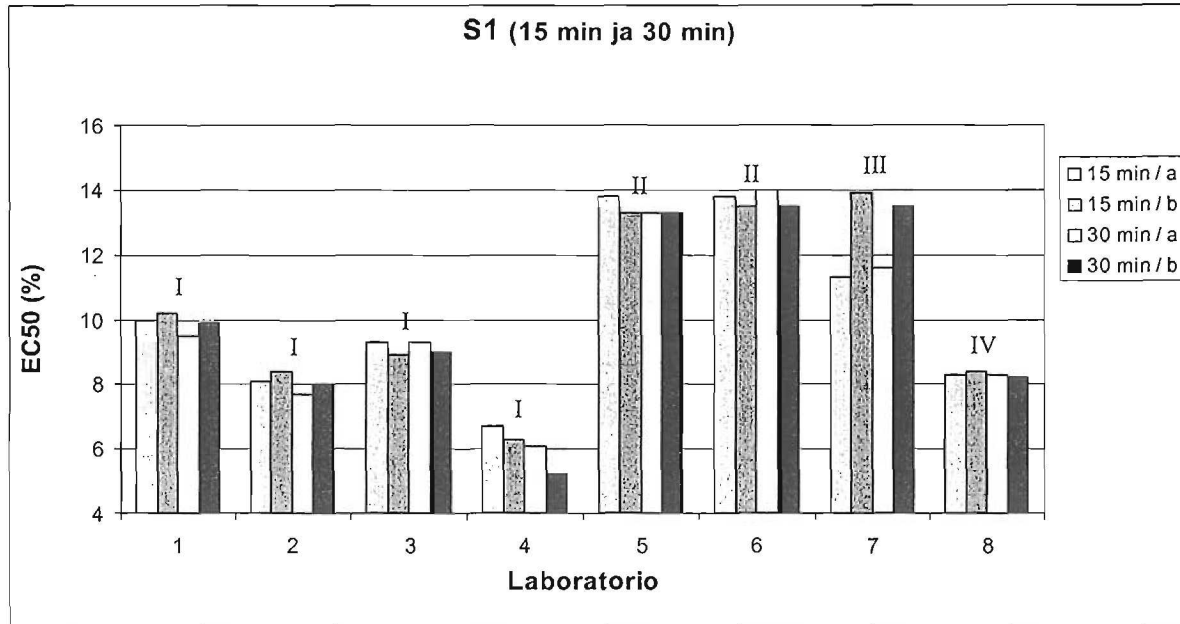
Appendix 6. Results reported by the laboratories

Lab	Menetelmä	Rinnakkais- määritykset	Tulokset			
			Näyte S1		Näyte S2	
			15 min	30 min	15 min	30 min
1*	I	1	10,0	9,5	> 50	32,0
		2	10,2	9,9	> 50	24,5
2	I	1	8,1	7,7	64,0	35,7
		2	8,4	8,0	69,1	43,5
3	I	1	9,3	9,3	31,0	25,0
		2	8,9	9,0	33,0	25,0
4	I	1	6,7	6,1	>50	37,4
		2	6,3	5,2	>50	45,1
5	II	1	13,8	13,3	44,2	14,1
		2	13,3	13,3	45,3	11,5
6*	II	1	13,8	14,0	>50	14,2
		2	13,5	13,5	>50	13,4
7	III	1	10,9	11,7	3,7	2,4**
		2	13,9	13,5	3,8	2,0**
		3	11,7	11,5	4,3	2,9**
8*	IV	1	8,3	8,3	>50	23,4
		2	8,4	8,2	>50	38,4
		<b>X</b>	<b>10,3</b>	<b>10,1</b>		<b>27,4</b>
		<b>SD</b>	<b>2,59</b>	<b>2,77</b>		<b>11,50</b>
		<b>SD%</b>	<b>25</b>	<b>27</b>		<b>42</b>
* Järjestävän laboratorion (SYKE) tulokset kolmella eri testikittierällä						
** Ei huomioitu keskiarvon laskemisessa (ero keskiarvoon > 100 %)						
<b>Menetelmät:</b>						
	I	VF1302				
	II	VF4801				
	III	91886A				
	IV	VF3902				



**LIITE 7. LABORATORIOIDEN TULOKSET GRAAFISESTI ESITETTYNÄ**

*Appendix 7 Graphics of the results*



Menetelmät	(tulokset on ryhmittely testikittierien mukaisesti)
I	VF1302 (lab 1, 2, 3 ja 4)
II	VF4801 (lab 5, 6)
III	91886A (lab 7)
IV	VF3902 (lab 8)

**LIITE 8. MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA**

*Appendix 8. Differences in the results reported by different analytical methods*

Tässä pätevyyskokeessa tulosten välisiä eroja aiheutti ainakin eri testikittierien käyttö. Tilastollinen tarkastelu tehtiin eniten käytetyn ja muiden testikittierien tulosten välillä. Tulosaineiston pienuuden takia tarkastelu on vain suuntaa antavaa.

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Testikittierä <i>The kit batch used for testing</i>	X	s	n	Merkitsevä ero
Valobakteeritesti	S1 (15 min.)	1. VF 1302	8,5	1,4	8	1 ja 2 keskiarvoissa (X) 1 ja 2 hajonnoissa (s) 1 ja 3 keskiarvoissa (X)
		2. VF 4801	13,6	0,2	4	
		3. 91886A	12,2	1,6	3	
		4. VF 3902	8,4	0,1	2	
	S1 (30 min.)	1. VF 1302	8,1	13,5	8	1 ja 2 keskiarvoissa (X) 1 ja 2 hajonnoissa (s) 1 ja 3 keskiarvoissa (X) 1 ja 4 hajonnoissa (s)
		2. VF 4801	13,5	0,3	4	
		3. 91886A	12,2	1,1	3	
		4. VF 3902	8,3	0,1	2	
	S2 (15 min.)	1. VF 1302	49,3	20,1	4	1 ja 2 hajonnoissa (s) 1 ja 3 keskiarvoissa (X) 1 ja 3 hajonnoissa (s)
		2. VF 4801	44,8	0,1	2	
		3. 91886A	3,9	0,3	3	
		4. VF 3902	--	--	--	
	S2 (30 min.)	1. VF 1302	33,5	8,3	8	1 ja 2 keskiarvoissa (X) 1 ja 2 hajonnoissa (s) 1 ja 3 keskiarvoissa (X) 1 ja 3 hajonnoissa (s)
		2. VF 4801	13,3	1,3	4	
		3. 91886A	2,4	0,5	3	
		4. VF 3902	30,9	10,6	2	

X: tulosaineiston keskiarvo

s: tulosaineiston keskihajonta

n: tilastollisessa tarkastelussa mukana olevien tulosten lukumäärä

**LIITE 9. SYKEN TULOSTEN z ARVON LASKENTA***Appendix 9 The calculation of the z scores***z-arvon laskenta:**

$$z = (\text{laboratorion tulos} - \text{vertailuarvo}) / (\text{kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo} \times 0,5 \times \text{vertailuarvo})$$

Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo tulee jakaa kahdella, koska ilmoitettu arvo on 2s ja z arvon laskennassa tarvitaan s.

<b>z-arvot</b>			
SYKEN tulos	Keskiarvo	Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo	z-arvo
S1 (30 min.) 9,7	8,1	2s = 30 % → s = 15 % (s = 1,22)	+1,32 → hyväksyttävä
S2 (30 min.) 28,25	33,5	2s = 30 % → s = 15 % (s = 5,03)	-1,04 → hyväksyttävä

z-arvot ovat aineistojen pienuuden takia vain suuntaa antavia.

# Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus	Julkaisu-aika kesäkuu 2003
Tekijä(t)	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Piia Pessala ja Miia Aalto	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 7/2002 Valobakteeritesti vesinäytteille	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut		
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti lokakuussa 2002 pätevyyskokeen <i>Vibrio fischeri</i> valobakteerilla tehtävästä akuutista myrkyllisyystestistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä kuusi laboratoriota. Yksi laboratorioista toimitti tulokset määritettynä kolmella eri menetelmällä.</p> <p>SYKEN järjestämässä pätevyyskokeessa saadut tulokset ovat samansuuntaisia aiempien kansainvälisten pätevyyskokeiden kanssa. Suhteelliset keskihajonnat olivat suurempia sinkkisulfaattia sisältävälle jatevesinäytteelle (42 %) kuin orgaanista 3,5-dikloorifenolia sisältävälle synteettiselle näytteelle (27 %) inkubointiajan ollessa 30 min.</p> <p>Tässä pätevyyskokeessa ei tehty varsinaista tulosten arviointia tulosaineisto pienuuden ja eri analyysimenetelmistä johtuvan erojen vuoksi.</p> <p>Eri testikittierilla saatujen tulosten keskiarvojen erot olivat joissakin tapauksissa merkitseviä.</p>	
Asiasanat	valobakteeritesti, <i>Vibrio fischeri</i> , akuutti myrkyllisyys vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe.	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen moniste 280	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1428-2
	Sivuja 20	Kieli Suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu sähköpostiosoite: <a href="mailto:neuvonta.syke@ymparisto.fi">neuvonta.syke@ymparisto.fi</a> puh. (09) 4030 0119, telefax (09) 4030 0190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Edita Prima Oy, Helsinki 2003	
Muut tiedot		

## Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute	Date	June 2003
Author(s)	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Piia Pessala and Miia Aalto		
Title of publication	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 7/2002 Valobakteeritesti vesinäytteille (Proficiency test 7/2002 Vibrio fischeri acute toxicity test for aquatic samples)		
Parts of publication/ other project publications			
Abstract	<p>The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for <i>Vibrio fischeri</i> acute toxicity in October 2002. One artificial sample and one municipal waste water sample was distributed. In total six laboratories participated to the proficiency test. The organizing laboratory reported the results analyzed using three different test kits.</p> <p>The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated. The variation of the results (27 % for the synthetic sample containing 3,5 dichlorophenol and 42 % for the waste water sample containing zink sulphate) were rather similar with the data reported in international proficiency tests. In this proficiency test the performance of the participants was not evaluated.</p> <p>The differences of the results obtained by different analytical methods (different test kits) were obvious</p>		
Keywords	Luminescent bacteria, <i>Vibrio fischeri</i> , acute toxicity, water analysis, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons		
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen moniste 280		
Theme of publication			
Project name and number, if any			
Financier/ commissioner			
Project organization			
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1428-2	
	No. of pages 20	Language Finnish	
	Restrictions Public	Price	
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: <a href="mailto:neuvonta.syke@ymparisto.fi">neuvonta.syke@ymparisto.fi</a> tel. 358 9 4030 0190, fax 358 9 40300 190		
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland		
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2003		
Other information			

ISBN 952-11-1428-2  
ISSN 1455-0792