

**Vorbemerkungen hinsichtlich der
Anforderungen bei der Probeentnahme
aus Trink- und Grundwasser**

H-VORBEMERK-TWASS-02

Bearbeiter:

P. Hofmann

M. Beyermann

C. Wittwer

Leitstelle für Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Abfälle
und Abwasser aus kerntechnischen Anlagen

Vorbemerkungen hinsichtlich der Anforderungen bei der Probeentnahme aus Trink- und Grundwasser

Der Rat der Europäischen Union erließ am 22. Oktober 2013 die Richtlinie 2013/51/EURATOM zur Festlegung von Anforderungen an den Schutz der Gesundheit der Bevölkerung hinsichtlich künstlicher und natürlicher radioaktiver Stoffe in Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser) [1]. Diese wurde mit der am 26. November 2015 in Kraft gesetzten Dritten Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) in deutsches Recht umgesetzt [2]. Um die Überwachung der Trinkwasserqualität in Hinblick auf radioaktive Stoffe zu gewährleisten, wurden für die Parameter Radon (Rn-222), Tritium (H-3) und die Richtdosis (effektive Ingestionsfolgedosis) rechtsverbindliche Werte festgelegt. Für die Überprüfung dieser Werte wurden Anforderungen an die Probeentnahme und Untersuchung formuliert [2]. Im Folgenden werden die in verschiedenen Normen und Regelwerken festgelegten Verfahrensweisen für die Probeentnahme von Grund- und Trinkwasser zusammengefasst und gleichzeitig Empfehlungen für deren praktische Umsetzung gegeben.

1 Rahmenbedingungen bei der Probeentnahme

Der Probeentnahmeort, die Häufigkeit der Beprobung, die Probeentnahmetechnik sowie die Vorbehandlung und Analyse der Probe werden grundsätzlich durch die Zielstellung der Probeentnahme definiert. Die Probe muss dabei für das zu betrachtende System repräsentativ sein [3].

Bei der Probeentnahme von Grundwasser bedeutet dies vor allem, dass die hydrogeologischen und baulichen Gegebenheiten vor Ort sowie Grundwasserbeschaffenheit berücksichtigt werden müssen [4, 5], da diese das Verfahren einer repräsentativen Probeentnahme mit Pumpe oder Schöpfer bestimmen.

Bei der Probeentnahme von Trinkwasser aus kommunalen oder vergleichbaren Wasserversorgungsanlagen sind insbesondere die Komplexität des Verteilersystems, das Volumen der im System verteilten Wassermenge und die Anzahl der angeschlossenen Verbraucher zu berücksichtigen. Darüber hinaus spielen folgende Faktoren eine Rolle:

- der Einfluss äußerer Bedingungen, z. B. Flusshochwasser bei Uferfiltration oder bauliche Maßnahmen;
- die Kontinuität des Systems, z. B. zeitliche Abläufe bei der Einspeisung von Wässern unterschiedlicher Herkunft;
- technologische Prozesse wie Filterspülungen.

Die Summe all dieser Faktoren ist für die Art der Probeentnahme ausschlaggebend, d. h. ob eine repräsentative Mischprobe oder eine repräsentative Stichprobe für den vorliegenden Messzweck erforderlich ist [6].

Mischproben liefern durchfluss-, zeit- oder volumenabhängige Durchschnittsdaten und eignen sich zur Beurteilung einzuhaltender Parameter. Dagegen liefern Stichproben orts- und zeitaufgelöste Einzelproben, die sich bei ungleichmäßigen Volumenströmen sowie bei fehlender Konstanz und Stabilität der zu bestimmenden Parameter anbieten. Soll die Übereinstimmung zwischen der Wasserbeschaffenheit und der auf die Durchschnittswasserbeschaffenheit bezogenen Prüfwerte beurteilt werden, ist die Entnahme von Stichproben daher unerlässlich.

Anmerkung:

Die Terminologie zu Misch- und Stichproben entspricht DIN EN ISO 5667-1 und der Fachliteratur[3, 7]. Unter dem Begriff „Parameter“ werden hier alle in der Trinkwasserverordnung oder in anderen Regelwerken festgelegten Messgrößen verstanden.

2 Durchführung der Probeentnahme

An Anlagen zur Trinkwassergewinnung und -aufbereitung erfolgt die Entnahme von Roh- und Reinwässern in der Regel an Entnahmeapparaturen. Vor der Probeentnahme muss deshalb für einen reichlichen Vorlauf gesorgt werden, um etwaige Ablagerungen aus den Leitungen sowie stagnierendes Wasser zu entfernen. Dazu wird die Leitung in der Regel zwei bis drei Minuten bei gleichmäßigem Durchlauf gereinigt und anschließend bis zur Temperaturkonstanz gespült; alternativ kann das Fünffache der ermittelten Spüldauer für ein zu verdrängendes Wasservolumen herangezogen werden [6]. Sofern Zapfhähne mit ständigem Abfluss, sogenannte Dauerläufer, vorhanden sind, sollten diese für die Probeentnahme genutzt werden, da durch das ständig fließende Wasser chemische und mikrobiologische Kontaminationsquellen weitgehend ausgeschlossen werden können. Die Probeentnahme erfolgt aus dem kontinuierlichen Wasserstrom.

An Grundwassermessstellen erfolgt in der Regel eine apparative Probeentnahme entsprechend der baulichen, geohydraulischen und hydrochemischen Gegebenheiten mittels Pumpe oder Schöpfer. Repräsentative Pumpproben können erst nach dem Austausch eines hinreichenden Standwasservolumens (hydraulisches Kriterium) aus dem kontinuierlichen Wasserstrom gewonnen werden. Der Entnahmezeitpunkt orientiert sich an der Konstanz der Vor-Ort-Parameter, wie des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit oder der Temperatur im geförderten Wasser. Die Entnahme von Schöpfproben kann in Einzelfällen auch nach dem Abpumpen erfolgen. Die Grundwasserprobeentnahme an Quellen und wasserführenden Stollen erfolgt zumeist mit einem Schöpfer an der Austrittsstelle [4, 5].

Zu weiteren Ausführungen bezüglich der Planung und Vorbereitung sowie Durchführung und Dokumentation der Probeentnahme von Grundwasser wird auf die landeseigenen Regelwerke [z. B. 8, 9], die technischen Mitteilungen des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e. V. [5] sowie auf die entsprechenden DIN-Normen [3, 4] verwiesen.

Vor der Probeentnahme müssen dem Probenehmer von der jeweiligen Untersuchungsstelle bzw. Messstelle konkrete Vorgaben hinsichtlich der zu entnehmenden Probevolumina (siehe Abschnitt 2.1) und der Probenaufbewahrung (siehe Abschnitt 2.2) mitgeteilt werden.

2.1 Probenvolumen

Das zu entnehmende Probenvolumen richtet sich nach den geplanten Untersuchungsmethoden für die zu bestimmenden Parameter. Es sollte generell nicht zu gering bemessen sein, um die Repräsentativität der Probe zu wahren und die anschließende Analytik nicht einzuschränken.

Für die zu bestimmenden Parameter sind die einzuhaltenden Nachweisgrenzen nach [2] vorgegeben, die für eine Abschätzung des notwendigen Probenvolumens ausschlaggebend sind. Darüber hinaus sind die Anzahl der geplanten Analysen einschließlich möglicher Wiederholungsmessungen sowie von Rückstellproben zu berücksichtigen.

Für die Bestimmung von Summenparametern wie der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration reicht in der Regel ein Probenvolumen von einem Liter aus. Für eine vollständige radiochemische Analyse der nach [2] zu berücksichtigenden natürlichen Radionuklide U-238, U-234, Ra-228, Ra-226, Pb-210 und Po-210 ist hingegen ein Mindestvolumen von ca. zehn Litern erforderlich.

2.2 Probenbehälter, Konservierung und Lagerung

Die Entnahme beziehungsweise die Abfüllung der Wasserproben erfolgt in vorgereinigten, bruchsicheren Kunststoffbehältern aus Polyethylen (PE). Empfehlenswert ist dabei die Vorreinigung der Kunststoffbehälter mit Detergentien und anschließender Spülung mit verdünnter Salpetersäure ($1,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und destilliertem Wasser.

Zur Stabilisierung der Probe, zur Vermeidung des biologischen Verderbens oder zur Verhinderung der Radionuklidadsorption an den Innenwänden des Probenbehälters empfiehlt sich der unmittelbare Zusatz von Konservierungsmitteln zur entnommenen Probe. Damit wird eine Lagerung der Probe von einem bis maximal zwei Monaten ermöglicht [10]. Ist der Einsatz von Konservierungsmitteln aus transportsicherheitstechnischen oder trinkwasserhygienischen Gründen am Ort der Probeentnahme nicht erlaubt, muss die Probe innerhalb kürzester Zeit – möglichst bis zum Folgetag – an die Untersuchungsstelle bzw. die Messstelle übergeben werden. In diesem Fall erfolgt die Stabilisierung der Probe im jeweiligen Untersuchungslabor.

Grundsätzlich eignet sich konzentrierte Salpetersäure ($14,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zur Stabilisierung einer Wasserprobe, wobei die Probe auf einen pH-Wert kleiner als 2 eingestellt wird [10, 11]. Für ein 10-l-Probenvolumen werden in der Regel 30 ml konzentrierte Salpetersäure ($14,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) benötigt. Ausgenommen davon sind Proben zur Bestimmung von Rn-222, H-3, C-14 und ggf. I-131. Der Sonderfall Rn-222 wird in Abschnitt 2.3 näher betrachtet. Für die Probenkonservierung zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen der Radionuklide H-3, C-14 und I-131 wird auf die entsprechenden Messanleitungen der Leitstelle H verwiesen [11].

Generell wird eine Kühltemperatur von $(3 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ während des Probenverkehrs und der Lagerung empfohlen, um biologisches Verderben insbesondere bei Proben, bei denen keine Konservierungsmittel vor Ort zugesetzt wurden, zu vermeiden [10]. Für Radionuklidbestimmungen ist eine Kühlung in der Regel nicht erforderlich; zu beachten ist auch hier der Sonderfall Rn-222 (siehe Abschnitt 2.3).

Ist eine Filtration zur Abtrennung des gelösten Anteils vom partikulären Anteil erforderlich, muss diese vor dem Zusatz von Konservierungsmitteln erfolgen. In der Regel werden hierfür Filter mit einer Porenweite von $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Bei einer Filtration nach Zugabe von Konservierungsmitteln ist zu berücksichtigen, dass ein Teil des anfangs an die partikuläre Phase gebundenen Radionuklides in Lösung gegangen sein kann und folglich zu einer entsprechenden Überschätzung des gelösten Anteils führt.

Sind die Aktivitätskonzentrationen der Rn-222-Folgeprodukte Pb-210 und Po-210 zu bestimmen, muss im Anschluss an die Probeentnahme vor Ort oder spätestens im Untersuchungslabor eine vollständige Entemanierung der Probe erfolgen; d. h. Luft oder Stickstoff wird mittels einer Membranpumpe gleichmäßig durch die Probe geleitet, um Rn-222 aus dem Wasser auszutreiben. Die notwendige Dauer der Durchströmung hängt unter anderem vom Verhältnis des durchströmten Luftvolumens zum Wasservolumen ab. So ist für einen 10-l-Probenbehälter z. B. bei einem Luftstrom von ca. 14 Litern in der Minute und bei gleichmäßiger Verteilung der Luft über die Grundfläche des Probenbehälters eine Zeitdauer von etwa 30 Minuten für eine vollständige Entemanierung ausreichend. Abschluss darüber kann eine Kontrollmessung zur Bestimmung der in der Probe verbliebenen Rn-222-Aktivitätskonzentration geben.

Bei der Lagerung von Proben sind einerseits die physikalischen Halbwertszeiten der zu bestimmenden Radionuklide und andererseits die sich ändernden Aktivitätsverhältnisse zu beachten. Beispielsweise sollte eine Probe zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration nicht über längere Zeit gelagert werden, da sich die Radionuklidzusammensetzung durch das Abklingen kurzlebiger Radionuklide und das Anwachsen von Tochternukliden, z. B. Po-210 und Th-228, ändern kann. Eine Aufbewahrungsdauer von etwa zwei Wochen hat sich bewährt. Erfahrungsgemäß reicht diese Zeitspanne aus,

um eine Erfassung von gegebenenfalls vorhandenem Ra-224 bei der Messung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration zu vermeiden.

Die Analyse zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Po-210 bei unbekannter Pb-210-Aktivitätskonzentration sollte innerhalb weniger Tage nach der Probeentnahme erfolgen, weil das Nachwachsen von Po-210 aus Pb-210 nur mit erhöhtem Aufwand korrigiert werden kann.

Hinweise zur Probenaufbewahrung finden sich in den jeweiligen Messanleitungen [11].

2.3 Sonderfall: Radon (Rn-222)

Radon-222 ist ein radioaktives Edelgas mit einer Halbwertszeit von 3,8 Tagen, dessen Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Aufgrund der leichten Flüchtigkeit von Rn-222 ist bei der Probeentnahme der Kontakt und Austausch mit der Umgebungsluft so gering wie möglich zu halten. Das Behältermaterial und der Behälterverschluss müssen für einen Zeitraum von etwa einer Woche gasdicht sein. Üblicherweise wird ein Probenvolumen von 500 ml für die Rn-222-Analytik entnommen.

Die DIN-Norm [10] empfiehlt zudem eine Kühlung beim Transport und bei der Lagerung von Proben sowie den Einsatz von Glasflaschen als Probenbehälter. In der Praxis hat sich auch der Einsatz von dickwandigen Flaschen aus Polyethylenterephthalat (PET), die z. B. für pharmazeutische Produkte und als Getränkeflaschen zum Einsatz kommen, bewährt.

Aufgrund der kurzen Halbwertszeit des Rn-222 sollten der Transport und eine damit verbundene, kurzfristige Aufbewahrung insgesamt nicht mehr als zwei Tage in Anspruch nehmen. Zur Kühlung der Proben werden in der Praxis handelsübliche Kühlboxen, die eine Temperatur von etwa 5 °C bis 10 °C sicherstellen, eingesetzt.

Für die Probeentnahme stehen zwei Vorgehensweisen zur Verfügung:

- Ist eine Abfüllung über eine Entnahmeapparatur möglich, wird mithilfe eines angebrachten Silikonschlauches ein Probenbehälter vom Boden ausgehend langsam befüllt, bis er überläuft. Dabei ist es wichtig, mindestens zwei Volumina überlaufen zu lassen, um eventuell vorhandene Blasen heraus zu spülen. Anschließend wird die Wasserzufuhr gedrosselt, der Probenbehälter langsam abgesenkt und der Schlauch vorsichtig herausgezogen. Ein turbulenter Zu- oder Abfluss muss zu jeder Zeit vermieden werden. Auf Luftblasenfreiheit und einen festen, gasdichten Verschluss des Probenbehälters ist zu achten.
- Ist eine Probeentnahme aus einem Becken o. ä. erforderlich, wird der Probenbehälter in das Becken eingetaucht, blasenfrei gefüllt und, wenn möglich, unter Wasser verschlossen. Um eine mikrobiologische Gefährdung, im Speziellen der Trinkwässer, zu vermeiden, sind in diesem Fall sterile Probeentnahmegерäte zu verwenden.

Idealerweise erfolgt die Probeentnahme in der ersten Wochenhälfte, um eine zeitnahe Analyse im Untersuchungslabor zu gewährleisten.

2.4 Probeentnahmeprotokoll

Folgende Informationen sollten bei den einzelnen Proben mindestens vermerkt werden:

- Ort der Probeentnahme;
- Datum und Zeitpunkt der Probeentnahme;
- Name des Probenehmers;
- Klassifizierung der Probe: Trink- oder Grundwasser;
- Probenart: Stich- oder Mischprobe;
- Verfahren der Probeentnahme;
- Probenvorbereitung inklusive Konservierung;
- Erfassung von Vor-Ort-Parametern: pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential, Wassertemperatur.

3 Messverfahren

Eine Auswahl geeigneter Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration und der Aktivitätskonzentrationen einzelner natürlicher Radionuklide, die nach [2] zu berücksichtigen sind, ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Auswahl geeigneter Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration und der Aktivitätskonzentrationen einzelner natürlicher Radionuklide, nach [2]

Parameter	Nachweisgrenze in Bq·l ⁻¹	Verfahren bzw. Norm	Messverfahren
Gesamt- Alpha- Aktivitäts- konzentration	0,025 bzw. 0,04	H-α-GESAMT-TWASS-02	Flüssigkeitsszintillationsmessung
		H-α-GESAMT-TWASS-01	Alphamessung mit Proportionalzählern
		DIN EN ISO 11704:2015-11*	Flüssigkeitsszintillationsmessung (Bestimmung von Gesamt- Alpha- und Gesamt-Beta- Aktivität)
		DIN EN ISO 9696: 2018-04	Low-level-Alphamessung mit Proportionalzählern (Dickschichtverfahren)
		DIN EN ISO 10704:2020-12	Low-level-Alpha-/-Betamessung mit Proportionalzählern (Dünnschichtverfahren)
Rn-220	10	H-Rn-222-TWASS-01	Flüssigkeitsszintillationsmessung
		DIN EN ISO 13164-2: 2020-12	Gammastrahlungsmessung

Parameter	Nachweisgrenze in Bq·l⁻¹	Verfahren bzw. Norm	Messverfahren
Rn-220	10	DIN EN ISO 13164-3: 2020-12	Emanometrie
		DIN EN ISO 13164-4: 2020-12	Flüssigkeitsszintillationsmessung
Ra-226	0,04	H-Ra-226-TWASS-01	Emanometrie
		K-Ra-226-TWASS-01	Emanometrie
		K- γ -SPEKT-TWASS-01	Gammaspektrometrie
		DIN EN ISO 10703:2015-12*	Gammaspektrometrie
		DIN ISO 13165-1:2020-12	Flüssigkeitsszintillationsmessung
		DIN EN ISO 13165-2:2020-12	Emanometrie
		DIN EN ISO 13165-3:2020-12	Gammaspektrometrie (Kopräzipitation)
	ISO 22908: 2020-01	Flüssigkeitsszintillationsmessung	
Ra-228	0,02	H-Ra-228-TWASS-01	Low-level-Betamessung mit Proportionalzählern
		H-Ra-228-TWASS-02	Low-level-Betamessung mit Proportionalzählern
		K- γ -SPEKT-TWASS-01	Gammaspektrometrie
		DIN EN ISO 10703:2015-12*	Gammaspektrometrie
		ISO 22908: 2020-01	Flüssigkeitsszintillationsmessung
Pb-210	0,02	H-Pb-210/Po-210-TWASS-01	Betamessung mit Proportional- zählern/ Alphaspektrometrie
		K-Pb-210-TWASS-01	Betamessung mit Proportional- zählern
		DIN EN ISO 13163:2020-09	Flüssigkeitsszintillationsmessung
		DIN EN ISO 10703:2015-12 *	Gammaspektrometrie
Po-210	0,01	H-Po-210-TWASS-01	Alphaspektrometrie
		DIN EN ISO 13161:2016-01*	Alphaspektrometrie
U-238, U-234	jeweils 0,02	H- α -SPEKT-TWASS-01	Alphaspektrometrie
		DIN EN ISO 17294-2:2017-01	Massenspektrometrie (ICP-MS)
		DIN 38406-17:2009-10	Voltammetrie
	ISO 13166: 2020-08	Alphaspektrometrie	

* Von dieser Norm liegt ein neuer, veröffentlichter Entwurf vor.

Literatur

- [1] *Richtlinie 2013/51/EURATOM des Rates vom 22. Oktober 2013 zur Festlegung von Anforderungen an den Schutz der Gesundheit der Bevölkerung hinsichtlich radioaktiver Stoffe in Wasser für den menschlichen Gebrauch.* Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 2013, Nr. L 296 vom 07.11.2013.
- [2] *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016.* Bundesgesetzblatt, 2016, Teil I Nr. 12, S. 459.
- [3] DIN EN ISO 5667-1:2007, *Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*
- [4] DIN 38402-13:1985, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 13: Probenahme aus Grundwasserleitern (A13).*
- [5] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW) e.V. (Hrsg.): *Grundsätze der Grundwasserprobennahme aus Grundwassermessstellen.* Technische Regel – Arbeitsblatt, W 112 (A). 2. Auflage. Bonn: Wirtschafts- und Verl.-Ges. Gas und Wasser, 2011, 33 S.
- [6] DIN ISO 5667-5:2011, *Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen*
- [7] Nießner, R. (Hrsg.): *Wasser: Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung.* 10. Auflage. Berlin, Boston: De Gruyter, 2020, 1050 S. ISBN 978-3-11-058626-8.
- [8] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (Hrsg.): *Leitfaden Grundwasserprobennahme – Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg.* Grundwasserschutz, Bd. 46. 1. Auflage. Karlsruhe: LUBW, 2013, 52 S. ISBN 1437-0131.
- [9] Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU): *Sammlung von Schriftstücken (Merkblätter, Schreiben, Hinweise) der Bayerischen Wasserwirtschaft (Slg Wasser).* Verfügbar unter: <https://www.lfu.bayern.de/wasser/merkblattsammlung/index.htm>. [Letzter Zugriff am 07.12.2021].
- [10] DIN EN ISO 5667-3:2019, *Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben.*
- [11] *Messanleitungen der Leitstelle H – Leitstelle für Trinkwasser, Abwasser, Klärschlamm, Abfälle, Abwasser aus kerntechnischen Anlagen.* In: Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmu.de/WS3699>. [Letzter Zugriff am 07.12.2021].