

## Anlage 11 Entnahme von Trinkwasserproben für die chemisch/physikalische Untersuchung auf Blei, Kupfer und Nickel (Zufallsstichprobe oder gestaffelte Stagnationsbeprobung in der Trinkwasser-Installation)

### 0. Vorbemerkung

Diese Methode dient der Umsetzung der Anforderungen der TrinkwV Anlage 5 Teil II Buchstabe b) zur Probennahme von Trinkwasser, insbesondere der Parameter Blei, Kupfer und Nickel. Auch die Konzentrationen der Parameter Antimon, Arsen und Cadmium sowie die Indikatorparameter Aluminium und Eisen können durch metallene Komponenten der Trinkwasser-Installation (TRWI) beeinflusst sein.

Zur Erfüllung der Berichtspflichten nach § 21 Abs. 3 TrinkwV über ein Wasserversorgungsgebiet sind die Probenahmen als Zufallsstichproben (Z-Probe) oder alternativ als gestaffelte Stagnationsbeprobung (S0-Probe, S1-Probe, S2-Probe) ausschließlich an der Stelle der Einhaltung nach § 8 TrinkwV durchzuführen. Für die Feststellung einer Grenzwertüberschreitung an einer einzelnen Entnahmestelle in einem Gebäude ist die gestaffelte Stagnationsbeprobung gemäß UBA-Empfehlung vom 18.12.2018 durchzuführen.

Metallene Werkstoffe bilden im Kontakt mit Trinkwasser Deckschichten aus, die eine Abgabe von Metallen ins Trinkwasser verringern. Bei neu errichteten TRWI können jedoch anfänglich erhöhte Konzentrationen auftreten. Für die Parameter Blei, Kupfer und Nickel können diese toleriert werden, wenn spätestens 16 Wochen nach der Inbetriebnahme die Grenzwerte eingehalten werden, und bis dahin die gemessenen Konzentrationen nicht höher als das Doppelte des entsprechenden Grenzwertes sind (§ 9 Abs. 4 TrinkwV).

Die Probennahme für Parameter, deren Konzentrationen sich in der TRWI verändern können, sollte anlassbezogen ebenfalls entsprechend der UBA-Empfehlung vom 18.12.2018 durchgeführt werden (Anlage 5 Teil II Buchstabe b Satz 4 TrinkwV). Die Anlage 2 Teil II TrinkwV benennt die Parameter, die sich bei der Verteilung – einschließlich der TRWI – verändern können. Zusätzlich können sich auch die Indikatorparameter Eisen und Aluminium in der TRWI verändern. Antimon, Arsen und Cadmium sowie Aluminium und Eisen können aus metallenen oder anorganischen (z.B. zementgebundenen) Werkstoffen ins Trinkwasser übergehen. Antimon und Arsen können Bestandteile von Kupferlegierungen sein, die in der TRWI eingesetzt werden. Cadmium ist eine Verunreinigung von vor allem älteren verzinkten Stahlrohren. Sollten diese Parameter durch die TRWI beeinflusst werden, ist die Probennahme und Bewertung in Analogie zu den Parametern Blei, Kupfer und Nickel durchzuführen.

Weitere Parameter:

- Benzo(a)pyren und der Summenparameter polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) aus Beschichtungen aus Steinkohleteer oder Bitumenbeschichtungen in der zentralen Wasserversorgung oder aus ungeeigneten Materialien in der TRWI (z.B. Schläuche, Dichtungen aus ungeeigneten Elastomeren). Sollt eine Zunahme der PAK-Konzentration in der Trinkwasser-Installation vermutet werden, ist die Probennahme und Bewertung in Analogie zu den Parametern Blei, Kupfer und Nickel durchzuführen.
- Epichlorhydrin und Vinylchlorid (Restmonomere aus Epoxidharzen bzw. PVC). Die TrinkwV sieht vor, dass die Einhaltung der Grenzwerte dieser Parameter auf Grundlage der maximalen Freisetzung berechnet werden kann. Sollten die beiden Parameter als materialbürtige Kontaminanten im Trinkwasser untersucht werden, ist die Probennahme in Analogie zu den Parametern Blei, Kupfer und Nickel durchzuführen.
- Nitrit: Bildung bei langen Stagnationszeiten – vor allem in verzinkten Stahlrohren – nach vollständiger Sauerstoffzehrung durch die Reaktion mit den metallenen Rohrwerkstoffen. Als nächstes Oxidationsmittel wird vorliegendes Nitrat zu Nitrit reduziert, wodurch die Nitritkonzentration steigt. Die zeitliche Konzentrationsänderung von Nitrit wird aber anders als die für materialbürtige Kontaminanten verlaufen; daher eignet sich die gestaffelte Stagnationsbeprobung nicht für die Bewertung von Nitrit.
- Bei Anwesenheit des Desinfektionsmittels Chlor können sich auch die Konzentrationen der Trihalogenmethane (THM) in der TRWI erhöhen. Der Anstieg der Konzentration ist jedoch nicht vergleichbar mit der Stoffabgabe von materialbürtigen Kontaminanten. Deshalb eignet sich die gestaffelte Stagnationsbeprobung in diesem Fall nicht für die Bewertung.

Die genaue Durchführung der Probennahme sollte vorab mit dem zuständigen Gesundheitsamt abgesprochen werden.

### 1. Vorbereitung der Probennahme

Bereitstellung von:

- Unterlagen über Messstelle und Örtlichkeit (inkl. Hinweise auf Aufbereitungsverfahren)
- gereinigten Probennahmebehältnissen in ausreichender Zahl entsprechend der zu untersuchenden Parameter
- Material zur Kennzeichnung der Probennahmebehältnisse
- Begleitscheinen (Protokolle) zur Dokumentation und Beurteilung der Proben
- Chemikalien und Vorschriften zur Konservierung (in der Regel werden Probenflaschen bereits vom Labor entsprechend vorbereitet)
- Kühltaschen und dazugehörige Kühlelemente
- Geräten für die Vor-Ort-Untersuchungen und erforderliche Kalibrierlösungen sowie destilliertes Wasser
- geeigneter Arbeitskleidung (ggf. Schutzkleidung, Arbeitshandschuhe)
- Sicherheitsgerätschaften, Werkzeuge, Verschleißteile
- Verfahrensanweisung zur Probennahme, Geräteanweisung für Vor-Ort-Geräte

## 2. Durchführung der Probennahme

### Aufnahme der messstellentypischen Kennwerte und Witterungsbedingungen:

- Bezeichnung der Messstelle, Objektkennzahl (falls vorhanden)
- Kategorie der Messstelle (z.B. Übergabestelle)
- Art der Aufbereitung, Hinweise auf relevante Einflüsse (z.B. Chlorung, Ozonung)
- Außentemperatur, ggf. zur Zeit der Probennahme vorherrschende Witterung

### Sicherheitsmaßnahmen zum Minimieren von Kontamination

- Vor der Probennahme Hände gründlich waschen.
- Nicht rauchen, nicht die Proben anhauchen; nicht essen und nicht trinken.
- Nur vom Labor bereitgestellte Flaschen, Behälter und ggf. Reagenzien verwenden.
- Keine Reagenzien verwenden, deren Haltbarkeit überschritten ist oder die Auffälligkeiten zeigen.
- Kontamination der Außenseite der Probenbehälter vermeiden.
- Verschlussdeckel der Probenflasche erst unmittelbar vor Probennahme entfernen und nach der Probennahme sofort wieder anbringen; wenn der Verschluss nicht gehalten werden kann, ist er in einem sauberen Beutel oder Behälter unterzubringen, während die Probe entnommen wird.
- Niemals irgendwelche Fremdkörper (z.B. Thermometer oder pH-Messfühler) in eine Probenflasche einführen, die für weitere Analysen vorgesehen ist.
- Keine Metallgeräte für die Probennahme verwenden, wenn die Probe zum Nachweis von Spurenmetallen vorgesehen ist.
- Vor Verwendung sicherstellen, dass die Probengefäße in sauberen Arbeitsbereichen gelagert werden, verschlossen und/oder eingepackt sind.
- Sicherstellen, dass alle Probegefäße handfest verschlossen sind.

### Gewinnung einer repräsentativen Probe:

- Nicht geeignete Entnahmestellen vermeiden.
- Bestimmung der Vor-Ort-Parameter, mindestens der Wasser-Temperatur (Probenahme erst, wenn keine Änderung der bestimmten Parameter mehr erkennbar sind; Fragestellung beachten).

### Eigentliche Probennahme (gemäß UBA-Empfehlung vom 18.12.2018)

- **Zufallsstichprobe (Z-Probe):**  
Vom Zapfhahn eines Verbrauchers wird 1 l Volumen ohne vorherige Spülung entnommen.
- **Gestaffelte Stagnationsbeprobung:**
  - An der Zapfstelle, an der normalerweise das Wasser zum Verzehr entnommen wird, ist so lange zu spülen, bis Wasser in der vom Versorger gelieferten Qualität aus der Zapfstelle tritt (z.B. bis zur Temperaturkonstanz). Die Probe von 1 l Volumen, aus dem fließenden Wasser entnommen, repräsentiert die vom Wasserversorger angelieferte Trinkwasserqualität (**S0-Probe**).
  - Nach dieser Spülung wird der Zapfhahn für einen Zeitraum von 4 Stunden, mindestens aber von 2 Stunden, geschlossen. Dabei ist sicherzustellen, dass in dieser Zeit an dieser Zapfstelle kein Wasser entnommen wird. Der Verbrauch im übrigen Gebäude wird dadurch nicht beeinflusst. Nach dieser Stagnationszeit werden ohne weiteren Ablauf 2 weitere direkt aufeinander folgende Proben von je 1 l Volumen entnommen (**S1-Probe** und **S2-Probe**). Zwischen der Entnahme der S1-Probe und S2-Probe darf die Entnahmestelle nicht geschlossen werden. Es ist darauf zu achten, dass kein Wasser zwischen der S1- und S2-Probe verloren geht. Die Konzentration in der S1-Probe spiegelt dabei neben der TRWI auch den Einfluss der Entnahmeapparatur wider (wichtig z.B. bei Blei und Nickel), während die S2-Probe nur den Einfluss der übrigen TRWI erfasst. In allen 3 entnommenen Proben werden dann die Konzentrationen an Blei, Kupfer und Nickel oder den anderen relevanten Parametern bestimmt.
  - Beträgt die Stagnationszeit weniger als 4 Stunden, mindestens jedoch 2 Stunden, so wird die gemessene Konzentration durch Multiplikation mit einem Faktor  $4/t$  auf die Konzentration nach 4 Stunden hochgerechnet). Beträgt die Stagnationszeit mehr als 4 Stunden, so kann keine Normierung vorgenommen werden. Im Prüfbericht wird auf die Abweichung hingewiesen und es werden lediglich die gemessenen Konzentrationen angegeben. Die Wahl einer variablen Stagnationszeit zwischen 2 Stunden und 4 Stunden erfolgt aus Gründen der Praktikabilität. Die Annahme eines linearen Anstieges der Konzentration mit der Stagnationszeit hat in der Regel eine Überbewertung von Ergebnissen mit geringeren Stagnationszeiten gegenüber Proben mit 4 Stunden Stagnationszeit zur Folge. Dies verändert jedoch in den meisten Fällen die Aussagen nicht entscheidend. Bei einer Überschreitung des Grenzwertes der auf Stunden berechneten Konzentration ist allerdings zur Absicherung eine nochmalige Probennahme nach exakt 4 Stunden notwendig.
  - Die Probennahme ist in der beschriebenen Reihenfolge vorzunehmen! Es ist nicht zulässig, die S0-Probe im Anschluss an die Stagnation zu entnehmen!
- Es ist stets 1 Liter Probe zu entnehmen. Hierzu können Gefäße mit 1 Liter Volumen mit Säurevorlage verwendet werden. Alternativ kann das zu entnehmende Volumen in einem sauberen Gefäß mit Skalierung gesammelt werden und in ein kleineres Probennahmegefäß mit Säurevorlage umgefüllt werden.
- Eine gleichzeitige Beprobung auf Schwermetalle nach dem Verfahren der gestaffelten Stagnationsbeprobung und eine Beprobung auf mikrobiologische Parameter am selben Zapfhahn ist nicht möglich.

- In der Regel wird die Probennahme mit Kaltwasser durchgeführt. Sollte eine Probennahme des Warmwassers durchgeführt werden, ist die Art der Bereitstellung des Warmwassers (z.B. zentraler Warmwasserspeicher mit Zirkulationsleitung, dezentraler Warmwasserspeicher, Durchflusserwärmer) zu berücksichtigen und die Probennahme entsprechend anzupassen. Bei einem zentralen Warmwasserspeicher mit Zirkulationsleitung kann eine Z-Probe sinnvoll zur Bewertung sein. In Abweichung zur üblichen Z-Probe (siehe oben) sollte aber das Wasser kurz ablaufen gelassen werden, bis tatsächlich Warmwasser entnommen wird.
- Die Proben zur Überwachung der Parameter Blei, Kupfer und Nickel sind nach § 19 Abs. 2c TrinkwV grundsätzlich an der Stelle der Einhaltung nach § 8 TrinkwV zu entnehmen. Sollte trotzdem eine Probennahme im Verteilungsnetz der zentralen Wasserversorgung oder nach einer zentralen Aufbereitungsanlage erwünscht sein, ist diese nach DIN ISO 5667-5 (gemäß Anlage 5 Teil II Buchstabe b Satz 5 TrinkwV) durchzuführen.
- Zur Ermittlung von Bleileitungen in Hausanschlussleitungen, die in der Regel zum Verantwortungsbereich des zentralen Wasserversorgers gehören, wird die gestaffelte Stagnationsbeprobung an einer Entnahmestelle in der Nähe der Übergabestelle vom Wasserversorgungsunternehmen in die TRWI (oft der Wasserzähler) empfohlen.

#### Dokumentation der Probennahme bzw. Ausfüllen des Begleitscheins mit folgenden Mindestangaben

- Auftraggeber (z.B. Anschrift des Wasserversorgers), ggf. Telefon- oder Fax-Nummer, E-Mail-Adresse für Vorabinformationen
- Name des Probennehmers
- Entnahmestelle (genaue Beschreibung, ggf. Objektkennzahl)
- Art der Probennahme: Zufallsstichprobe, Proben S0, S1 und S2 **mit Zeiten**
- Art und Kategorie der Messstelle, ggf. Kennzahl der Wasserfassung
- Art der Aufbereitung
- Datum und Uhrzeit der Probennahme
- Untersuchungsumfang
- Vor-Ort-Parameter (Temperatur und ggf. Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt)
- Wahrnehmungen bei der Probennahme (Färbung, Geruch, Bodensatz, Trübung)
- Außentemperatur und Witterung
- Bemerkungen und Beobachtungen zur Messstelle
- Eindeutige, dauerhafte Beschriftung der Probengefäße, möglichst mit Etikett (inkl. Konservierung)
- Datum und Uhrzeit des Eingangs im Labor sowie Temperatur der Probe bei Eingang

#### Vor-Ort-Messungen (Notwendigkeit gemäß Vorgaben des Labors/Auftraggeber)

##### Parameter

- Temperatur
- Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Freies Chlor

##### Wahrnehmungen/Feststellungen bei der Probennahme

- Färbung, Trübung, Bodensatz
- Geruch, ggf. Geschmack

#### Transport der Probe

- Lagerung und Transport gekühlt (5+/- 3°C)

### **3. Fehlerquellen**

#### Allgemein

- durch Verwechslung der Probennahmestelle
- Für den Untersuchungszweck nicht geeignete Probennahmestelle
- Verwechslung der Proben durch schlechte Beschriftung oder mangelhaftes Protokoll

#### Kontamination/Verfälschung durch Eintrag von Stoffen in die Probe

- Verschleppung von Substanzen durch unzureichendes Spülen/Reinigen der Geräte (Schläuche etc.) und Probengefäße, Kontamination der Probe durch Einsatz falscher Probennahmegeräte (z.B. durch Abrieb, Schmiermittel)
- Gefahr der Querkontamination durch Konservierungschemikalien, Verwechslung von Verschlüssen
- Kontamination durch die Umgebungsluft

#### Verluste durch Austrag von Stoffen aus der Probe

- Verluste durch falsche Probennahmetechnik (zu kurze Vorlaufzeit, starkes Durchlüften der Probe beim Einfüllen in das Probengefäß)
- Diffusion, Adsorption von Inhaltsstoffen mit den Gefäßmaterialien und Probennahmegerätschaften

#### Veränderung durch chemische Reaktionen

- Oxidation, Reduktion
- Ausfällreaktion