

## Probenahme aus Fließgewässern

### 1 Arbeitsgrundlagen

- DIN 38 402 - A15; Probenahme aus Fließgewässern (April 2010)
- DIN EN ISO 5667-1; Wasserbeschaffenheit, Probenahme, Teil 1:  
Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahme-  
techniken (April 2007)
- DIN EN ISO 5667-3; Wasserbeschaffenheit, Probenahme, Teil 3:  
Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben (Mai  
2004)
- DIN 38 402 - A30; Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben  
(Juli 1998)
- ISO 5667-14; ISO 5667-14 Water quality - Sampling - Part 14:  
Guidance on quality assurance of environmental water sampling and han-  
dling (September 1998)
- DIN EN ISO/IEC  
17025; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und  
Kalibrierlaboratorien (August 2005)

Weitere Literatur siehe Abschnitt 11

### 2 Einleitung

Die Probenahme ist der erste Teilschritt bei der Durchführung von chemischen und physikalischen Untersuchungen zur Ermittlung der Gewässerbeschaffenheit. Ziel der Probenahme muss es daher sein, eine für die Fragestellung repräsentative Probe aus dem zu untersuchenden Gewässer zu erhalten und dem Labor qualifiziert zuzuführen. Fehler, die durch unsachgemäße Probenahme, Transport und Lagerung verursacht werden (siehe auch Anlage 1), sind nicht mehr zu korrigieren. Die Probenahme muss die von der Analytik in den DIN-Normen und LAWA-AQS-Merkblättern gestellten Anforderungen erfüllen.

Dieses Merkblatt beschreibt Qualitätssicherungsmaßnahmen und gibt ergänzende Hinweise zur Probenahme aus Fließgewässern auf der Grundlage der DIN 38 402 - A15 für die nachfolgende Untersuchung physikalischer und chemischer Parameter in der Wasserphase vom Land aus, mit dem Schiff und dem Hubschrauber.

Nicht behandelt werden die Probenahmen für spezielle biologische und mikrobiologische Bestimmungen sowie in Gewässer-Messstationen. Zur Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen siehe LAWA-AQS-Merkblatt P-8/4 [1].

### 3 Technische und personelle Voraussetzungen

Zur Durchführung einer fachgerechten Probenahme sind geeignete und gereinigte Geräte (z. B. Probenschöpfer, Filtrationsgerät, Homogenisator, Messgeräte für die Vor-Ort-Analytik) in ausreichender Anzahl vorzuhalten. Eine regelmäßige Wartung aller Gerätschaften ist zu gewährleisten.

Das Probenahmefahrzeug und die Einrichtung sollten entsprechend den Anforderungen an die Probenahme aus Fließgewässern ausgestattet sein.

Die Probenbehältnisse sind in ausreichender Anzahl vom Labor sauber und ggf. mit Konservierungskemikalien vorbereitet dem Probenahmepersonal zur Verfügung zu stellen. Das Material der verwendeten Behältnis-

se ist entsprechend den Untersuchungsparametern auszuwählen (vgl. parameterspezifische LAWA-AQS-Merkblätter).

Eine ausreichende Kühlkapazität ist vorzuhalten. Hierzu zählt eine Ausstattung der Probenahmefahrzeuge mindestens mit Kühlboxen und Kühllakkus. Eine aktive Kühlung beginnt mit Anlieferung im Labor oder einem Zwischenlager.

Das Probenahmepersonal sollte zumindest entweder eine abgeschlossene Ausbildung als Chemielaborant, als Fachkraft für Abwassertechnik oder eine sonstige einschlägige Fachausbildung mit entsprechender (Um-)schulung haben. Unabdingbare Voraussetzungen sind eine entsprechende Einarbeitung und regelmäßige Schulungen des eingesetzten Probenahmepersonals. Die Teilnahme an internen und/oder externen Schulungen ist zu dokumentieren.

Ein regelmäßiger Informationsaustausch zwischen Auftraggeber, Probenahme- und Laborpersonal verbessert die Qualität der Probenahmen und Untersuchungen. Dem Probenahmepersonal sind alle für eine qualitätsgesicherte Probenahme notwendigen Informationen zur Verfügung zu stellen.

Aus Gründen der Arbeitssicherheit oder zur besseren Dokumentation bei möglichen Rechtsstreitigkeiten kann es erforderlich sein, dass die Probenahmen von einem Probenahmeteam mit zwei Personen durchgeführt werden müssen.

#### **4 Arbeitssicherheit**

Bei der Probenahme an Fließgewässern können besondere Gefährdungen auftreten. Der Eigenschutz der Probenehmer ist zentraler Punkt bei der Planung und Durchführung von Probenahmen. Die Anforderungen der geltenden Gesetze und Vorschriften sind zu beachten.

Für die sichere Durchführung der fachgerechten Probenahme vor Ort werden persönliche Arbeits- und Schutzausrüstungen benötigt, deren Auswahl zusammen mit der Sicherheitsfachkraft erfolgen soll.

Bei Gefährdungen (z. B. durch Hochwasser, Witterungseinflüsse) sind geeignete Sicherungsmittel zu benutzen (z. B. Sicherungsleine, Rettungsweste). Wird eine Probenahme trotz Sicherungsmaßnahmen als zu gefährlich eingeschätzt, muss sie der Probenehmer eigenverantwortlich abbrechen.

#### **5 Planung und Organisation**

Die Probenahme sowie auch die Probenvorbehandlung sind von der Aufgabenstellung, den zu analysierenden Parametern/Parametergruppen, den örtlichen Gegebenheiten und den Anforderungen des Untersuchungslabors abhängig.

Ziel der Probenahme ist es, eine repräsentative Probe zu erhalten. Das setzt voraus, dass die Probenahme bezüglich

- der zeitlichen Repräsentanz,
- der örtlichen Repräsentanz
- der anzuwendenden Probenahmetechnik

sorgfältig unter Beachtung des zeitlichen Aufwandes der Probenahme, der geeigneten Fahrzeugtechnik und -ausstattung sowie des fachlich qualifizierten Personals geplant wird. Eine EDV-gestützte Planung kann hilfreich sein.

Es wird empfohlen, für jede Probenahmestelle eine detaillierte Messstellendokumentation (siehe Abschnitt 5.2) zu erstellen. Diese sollte auch Hinweise auf Besonderheiten der Probenahmestelle, z.B. spezielle Sicherheits- und Sicherungsmaßnahmen, enthalten.

Das Probenahmepersonal muss einen eindeutig formulierten Probenahmeauftrag bekommen. Dieser muss zumindest enthalten:

- Art der durchzuführenden Probenahme:
  - \* Stichprobe
  - \* kontinuierliche Mischprobe

- \* diskontinuierliche Mischprobe
- anzuwendende Probenahmetechnik:
  - \* Schöpfprobe
  - \* manuell zu entnehmende Mischprobe
  - \* automatisch zu entnehmende Mischprobe
- Angabe der zu entnehmenden Teilproben
- durchzuführende Probenvorbehandlungsmaßnahmen
- durchzuführende Konservierungsmaßnahmen
- durchzuführende Vor-Ort-Messungen.

### 5.1 Zeitliche Repräsentanz

Bei der Untersuchung von Fließgewässern, tidebeeinflussten Gewässern, Ästuaren oder stehenden Fließgewässern (z.B. gepumpte Gewässer oder zwischen zwei Schleusen liegende Gewässer) können Zeitpunkt, Dauer und Häufigkeit der Probenahme sehr unterschiedlich sein. Ihre Festlegungen richten sich nach Rechtsvorschriften, Fragestellungen oder den Gegebenheiten am Gewässer, wie z.B.:

- den Schwankungen der Wasserbeschaffenheit,
- der Bedeutung der zu bestimmenden Parameter,
- den Abflussverhältnissen,
- der Möglichkeit einer Gefährdung der Trinkwassergewinnung,
- dem apparativen bzw. personellen Aufwand,
- der angestrebten statistischen Sicherheit,
- der Notwendigkeit der Ermittlungen anlässlich besonderer Vorkommnisse,
- der Auffindung von Belastungsschwerpunkten,
- der Verwendung der Ergebnisse für Trendanalysen,
- der Verwendung der Ergebnisse für Bilanzen,
- der Erkennung wissenschaftlicher Zusammenhänge.

Zu Häufigkeit und Zeitpunkt der Probenahme von Misch- und Stichproben siehe DIN 38402 - A15.

Werden kontinuierliche Aufzeichnungen über den Zustand eines Gewässers benötigt, empfiehlt sich die Installation einer stationären oder mobilen Messeinrichtung für chemisch-physikalische Parameter. Eine sinnvolle Ergänzung ist die Installation zeitintegrierender bzw. ereignisgesteuerter Probenahmegeräte, die Mischproben in vorher festgelegten Zeitintervallen entnehmen.

### 5.2 Örtliche Repräsentanz

Die Probenahmestelle sollte nach vorherigem Aktenstudium erst im Zuge einer Ortsbesichtigung endgültig festgelegt werden. Nur vor Ort lässt sich beurteilen, ob eine Probenahmestelle für den zu untersuchenden Gewässerabschnitt und die Fragestellung repräsentativ und gut zugänglich ist. Die Dokumentation erfolgt nach Lagekoordinaten (Rechts- und Hochwert), in Karten als Übersichts- und Detailkarte und mittels Foto, ggf. zu verschiedenen Jahreszeiten. In der Praxis haben sich GPS-Navigationshandgeräte mit topografischen Karten bewährt.

Geeignete Probenahmestellen sollten im Bereich von Brücken oder Pegelhäusern eingerichtet werden, da sie im Gelände leicht wiederzufinden sind und vielfach die Zugänglichkeit des Gewässers auch bei unterschiedlichen Wasserständen gegeben ist.

Die Probenahme an Pegeln hat den Vorteil, dass die jeweiligen Abflüsse unmittelbar auf die jeweiligen Probenahmestellen übertragen werden können. Die Bestimmung des Abflusses zum Zeitpunkt der Probenahme wird erforderlich, wenn es um die Erfassung von Stoffbilanzen in Fließgewässern geht. Für Trendberechnungen braucht man möglichst gleiche Abflussverhältnisse über mehrere Jahre (z.B. MQ).

Mit der Probenahme an einer einzigen Stelle ist insbesondere bei größeren Fließgewässern keine Aussage über die Beschaffenheit des gesamten Querschnittes möglich. Je nach Untersuchungszweck kann es erforderlich sein, unterhalb der Einmündung eines Nebengewässers oder einer Einleitung mehrere Probenahmestellen (linkes Ufer, Strommitte, rechtes Ufer) einzurichten.

Eine nicht repräsentative Probenahme kann unter anderem entstehen durch: Abwasserfahnen, Rückströmungen, Wellenschlag, Totzonen. An Stellen mit turbulenter Strömung, z.B. an Brückenpfeilern, Sohlschwellen, Staustufen oder Wehren können veränderte Strömungsverhältnisse auftreten. Dies kann Konzentrationsänderungen des gelösten Sauerstoffs und flüchtiger Substanzen sowie im Anteil ungelöster Stoffe zur Folge haben.

Eine natürliche horizontale Temperaturschichtung, wie sie für viele stehende Gewässer charakteristisch ist, gibt es in frei fließenden Gewässern in der Regel nicht. Die vollständige Vermischung einer Einleitung in ein Fließgewässer kann, insbesondere bei unterschiedlichen Temperaturen und Salzgehalten, eine erhebliche Fließstrecke in Anspruch nehmen.

Bei der Entnahme von Wasserproben in Querprofilen ist eine ausreichende Anzahl von Stichproben, möglichst gleichmäßig über die gesamte Profilbreite verteilt, zu entnehmen. Die Entnahme von Längsprofilen sollte in Fließrichtung erfolgen.

Die Frage der Homogenität des Fließgewässerabschnitts an der jeweiligen Messstelle ist für die Repräsentativität der Probe von Bedeutung und sollte vorab geklärt werden. Bestehen Zweifel hinsichtlich der Homogenität, sollten mindestens orientierende Messungen von Wassertemperatur, Trübung, elektrischer Leitfähigkeit und pH-Wert durchgeführt werden.

## 6 Arbeitsanweisungen

Für die Probenahme sind die allgemeinen Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien anzuwenden.

Verfahrens- bzw. Arbeitsanweisungen sind zu erstellen und müssen folgende Bereiche enthalten:

1. Probenahme (matrixbezogen)
2. Vor-Ort-Messung
3. Probenvorbereitung
4. Probenkonservierung (parameterbezogen)
5. Probentransport, -lagerung und Probenübergabe /-eingang

## 7 Durchführung der Probenahme

Anhand des Probenahmeauftrages ist die Probenahme auf der Grundlage der Arbeitsanweisungen vorzubereiten. Für die Bereitstellung der Materialien und Geräte sowie deren Vorbereitung zur Probenahme sind die Verantwortlichkeiten zwischen Auftraggeber, Labor und Probenahmepersonal eindeutig festzulegen.

### 7.1 Vorbereitung im Labor und des Probenahmefahrzeugs

Zur Vorbereitung der Probenahme gehört hauptsächlich:

- die Bereitstellung der gereinigten Probenahmegeräte und Geräte zur Probenvorbehandlung vor Ort (Homogenisieren, Filtrieren),
- die Bereitstellung der gereinigten Probenbehälter und deren Verschlüsse in ausreichender Zahl (Reserven vorhalten!) entsprechend den zu untersuchenden Parametern/Parametergruppen.

Es ist sicherzustellen, dass die Behältnisse verschlossen transportiert werden und durch das Material der Behältnisse keine Veränderungen der zu untersuchenden Parameter/Parametergruppen durch Kontamination, Adsorption, Diffusion oder Ausgasung erfolgen.

- die Bereitstellung von Material, z.B. Etiketten zur Kennzeichnung der Probenbehältnisse,
- die Bereitstellung von Probenkonservierungsmitteln und die dafür erforderlichen Dosiergeräte,
- die Bereitstellung der Probenahmeunterlagen bestehend aus Probenahmeauftrag, Probenahmeprotokoll und Messstellendokumentation,
- die rechtzeitige Vorbereitung der Kühltechnik zum Probentransport,
- die Bereitstellung und Vorbereitung der Geräte für die Vor-Ort-Messungen, z.B. Temperatur, Sauerstoff, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung sowie dafür erforderlicher Prüflösungen,
- die Bereitstellung geeigneter Schutz- und Sicherheitsmittel,
- die Bereitstellung von gültigen Zugangsberechtigungen (z. B. Sondergenehmigungen, Befahrungserlaubnissen, Dienstaussweisen, Schlüssel),
- die Vorbereitung des Probenahmefahrzeugs (Betriebs- und Verkehrssicherheit),
- rutsch- und bruchfestes Verladen der Technik und Ausrüstung im Probenahmefahrzeug.

## 7.2 Allgemeine Verhaltensregeln und Vorarbeiten vor Ort

An der Probenahmestelle ist das Probenahmefahrzeug unter Beachtung der Straßenverkehrsordnung sicher abzustellen.

Ferner sind:

- die Richtigkeit der Probenahmestelle zu prüfen (Koordinaten, Messstellennummer, Uferseite, Flussmitte),
- die Probenahmebedingungen zu protokollieren (Datum, Uhrzeit, Witterung, Besonderheiten am und im Gewässer, ggf. Wasserstand bzw. Durchflussmenge notieren),
- Probenahmegeräte und Probenbehältnisse nach Art und Material auszuwählen,
- zur Gewährleistung, dass stets gereinigte Gerätschaften bei jeder Probenahme eingesetzt werden, sind ausreichend viele Gerätschaften wie Probenschöpfer mitzuführen. Ist dies nicht möglich, muss eine Reinigung durch Vorspülen mit Probengut oder mit entionisiertem Wasser erfolgen, um eine Verschleppung von Probeninhaltsstoffen zu verhindern. In bestimmten Fällen (z.B. bei hohen Feststoffgehalten oder sichtbarer Anwesenheit von Ölen und Fetten) ist auf das vorherige Spülen mit Probengut zu verzichten.
- die gekennzeichneten Probenbehältnisse auf Richtigkeit und Vollständigkeit zu prüfen und haltbar zu beschriften.

## 7.3 Vor-Ort-Messungen

Die Vor-Ort-Messungen können direkt im Gewässer oder in einer nach der Messung zu verwerfenden Stichprobe durchgeführt werden.

Es ist darauf zu achten, dass Vor-Ort-Messgeräte regelmäßig kalibriert werden. Funktionsprüfungen und Kalibrierungen sowie die Art der Dokumentation hierzu sind für jede Messgröße in der Arbeitsanweisung festzulegen.

Die pH-Messung in ionenarmen Wässern mit niedriger Pufferkapazität oder in salinen Wässern erfordern besondere Messbedingungen. Bei der Sauerstoffmessung ist bei bestimmten Sonden eine Mindestanströmung zu gewährleisten.

#### 7.4 Entnahme von Stichproben

Stichproben werden zur Erfassung des momentanen Zustandes benötigt. Sie sind insbesondere dann zu entnehmen, wenn eine kurzfristige Veränderung der Konzentration der zu bestimmenden Inhaltsstoffe in der Probe zu erwarten ist. Gründe hierfür können starke Ausgasung, schneller Abbau, Adsorption oder Kontamination sein. Beim Schöpfen der Probe mittels geeigneter Geräte werden die vorgenannten Effekte vermindert.

Die direkte Abfüllung der Stichprobe aus dem Gewässer in das Probenbehältnis ist zu favorisieren. Sie kann jedoch nicht mit Flaschen durchgeführt werden, die Konservierungsmittel enthalten. In diesem Fall werden die Konservierungsmittel nachträglich zugefügt.

Vielfach ist alternativ die Sammlung einer ausreichend großen Stichprobe in einem Eimer oder Homogenisergefäß (siehe auch Abschnitt 7.6.1) möglich. Die Entnahme kann entweder einmalig mit einem Eimer oder mehrfach mit einem Schöpfbecher erfolgen. Die Größe der Schöpfgeräte ist im Idealfall so zu wählen, dass deren mehrmaliger Gebrauch unnötig ist.

Das Material des verwendeten Gefäßes ist entsprechend den Untersuchungsparametern auszuwählen (vgl. parameterspezifische LAWA-AQS-Merkblätter). Das Gefäß sollte derart in das Gewässer eingetaucht werden, dass aufschwimmende Bestandteile (z.B. Blätter, Öl- bzw. Biofilme) nicht in die Probe gelangen können - es sei denn, dies ist untersuchungsrelevant. Die im Gewässer vorhandenen Schwebstoffe sind mitzuerfassen. Das Aufwirbeln von festen Boden- oder Uferbestandteilen (Sediment) ist zu vermeiden. Eine Verunreinigung der Probe durch Flüssigkeits- und Feststoffanhaftungen an den Probenahmegeräten ist auszuschließen.

Das Probenbehältnis wird im Allgemeinen nach Befüllen luftdicht und ohne Gasraum oberhalb der Flüssigkeit verschlossen.

#### 7.5 Entnahme von Mischproben

Zur Entnahme einer Durchschnittsprobe werden mehrere Stichproben über einen bestimmten Zeitraum von Hand gemischt oder durch ein automatisches Probenahmegerät kontinuierlich oder diskontinuierlich gesammelt.

Beim Einsatz von automatischen Probenahmesystemen ist darauf zu achten, dass sich in den Leitungssystemen keine Stoffe absetzen können. Alle wasserführenden Teile der Pumpe, der dazugehörigen Schläuche oder Rohre und des eingesetzten Probenahmegerätes müssen aus einem Material gefertigt sein, das die Probe bezüglich der zu bestimmenden Inhaltsstoffe nicht verändert.

Druckseitig wirkende Pumpen (Tauchmotorpumpen) sollten Vakuumsystemen vorgezogen werden, um eine Ausgasung von leichtflüchtigen Inhaltsstoffen zu minimieren. Die Pumpen sollten selbstschmierend sein, um den Austritt des Schmiermittels in das Gewässer oder in die Probe zu verhindern.

Für die automatische Probenahme von Mischproben, sowie die Entnahme für kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitende, automatische Probenahmegeräte vor Ort, sind spezielle Qualitätssicherungsmaßnahmen vom Betreiber festzulegen, z.B. hinsichtlich:

- Lage der Entnahmestelle am Gewässer,
- Pumpentyp (saugend oder drückend),
- Materialien aller wasserführenden Teile (Pumpe, Rohrleitungen/Schläuche inkl. Kupplungen, Probenahmegerät),
- Zeitintervalle und Probenvolumina der Einzelproben,
- Kühlung/Tiefgefrierung/Konservierung,
- Umfüllen der Mischproben nach Homogenisierung in die Probenbehältnisse,
- Reinigung und Wartung der Geräte.

## 7.6 Probenvorbehandlung

### 7.6.1 Homogenisierung und Probenteilung

Wenn das erforderliche Probenvolumen so groß ist, dass mehrere Schöpfvorgänge benötigt werden und/oder mit einer Probe verschiedene Probenbehältnisse zu füllen sind, muss die Homogenität der Probe sichergestellt werden. Dies ist besonders bei partikelhaltigen Proben und der Bestimmung von an Feststoffpartikeln angereicherten Inhaltsstoffen zu beachten.

In Abhängigkeit vom Untersuchungsumfang ergeben sich folgende Varianten:

- Probenteilung aus einem Eimer  
In der Praxis hat sich die Probenahme mit einem Eimer wegen der einfachen Handhabung bewährt. Voraussetzung ist, dass daraus alle Teilproben abgefüllt werden können und keine Inhomogenität der Stichprobe vorliegt. Die einzelnen Probenbehältnisse werden direkt aus dem Eimer befüllt, wobei die Teilproben für die Parameter, bei denen eine Abhängigkeit vom Schwebstoff vorhanden ist (wie z.B. Schwermetalle, Gesamtphosphor) vorrangig abgefüllt werden; ggf. muss die geschöpfte Probe zwischen den einzelnen Abfüllvorgängen mittels eines geeigneten Rührstabes vorsichtig homogenisiert werden.
- Probenteilung unter Verwendung eines Homogenisiergefäßes  
Die einzelnen Schöpfproben werden zunächst in ein ausreichend großes Sammelgefäß gefüllt, aus dem die verschiedenen Probenbehältnisse (Teilproben) nach vorsichtigem, ständigem und vollständigem Durchmischen über einen Entnahmehahn abgefüllt werden. Zum Sammeln, Durchmischen und Abfüllen ist bei großen Probenvolumina ein Homogenisiergefäß mit Magnetührwerk, wie es auch zur Abwasserprobenahme verwendet wird, gut geeignet. Während des Abfüllens der Probenbehältnisse ist vorsichtig weiter zu rühren; Gasaustausch muss dabei weitgehend vermieden werden.

Zur Vermeidung von Veränderungen durch übermäßigen Lufteintrag sind die Probenbehältnisse ggf. mit überstautem Trichter oder mit einem bis zum Behälterboden reichenden Schlauch bis zum Überlaufen zu befüllen. Danach sind die Probenbehältnisse blasenfrei zu verschließen.

### 7.6.2 Abtrennen der Feststoffe

In einigen Fällen ist das Ziel der Probenahme die Bestimmung löslicher Komponenten (z.B. Metalle, Nährstoffe, DOC). Hierfür ist es empfehlenswert bereits an der Probenahmestelle vor dem Transport ins Labor die „gelösten“ Komponenten von den „partikulären“ abzutrennen. Dadurch werden Veränderungen in der Zusammensetzung, die sonst nach der Probenahme noch vor einer Vorbehandlung im Labor oder der Analyse eintreten können, minimiert. Sollte eine Filtration vor Ort nicht möglich sein, müssen die Proben unmittelbar nach Probeneingang im Labor filtriert werden. Sind Maßnahmen zur Feststoffabtrennung (z.B. Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren) durchzuführen, so erfolgen diese grundsätzlich vor der Konservierung.

Die Auswahl des Filtrationsverfahrens ist abhängig vom Untersuchungsspektrum. Die entsprechenden Hinweise der Einzelnormen und parameterspezifischen LAWA-AQS-Merkblätter sind zu berücksichtigen.

Für die Vorort-Filtration haben sich Filtrationsapparaturen oder Einweg-Spritzen mit Membranfiltern (z. B. 0,45 µm) bewährt. Ein Spülen der Filter im Labor oder vor Ort ist für bestimmte Parameter, die materialbedingt in den Filtern enthalten sein können, notwendig [2]. Das Filtermaterial muss vor dem Einsatz zur Probenahme im Labor regelmäßig auf Blindwerte untersucht werden.

Für das Monitoring der gelösten Metalle empfiehlt sich die Filtration der Wasserproben unter standardisierten Bedingungen im unmittelbaren Anschluss an die Probenahme „Vor-Ort“, da es, vor allem in Proben mit hohen Gehalten an suspendierten Stoffen schon in kurzer Zeit zu signifikanten Verlusten durch Adsorption an den Gefäßwandungen kommen kann [2].

### 7.6.3 Probenkonservierung

Basis für die Aufstellung des Flaschen- und Konservierungsplanes sind die Vorgaben zur Konservierung in den Einzelnormen in Verbindung mit der DIN EN ISO 5667-3. Dabei ist zu beachten, dass die Vorgaben in der DIN EN ISO 5667-3 immer dann gelten, wenn in der Norm des jeweiligen Analysenverfahrens nichts anderes festgelegt ist.

Zunächst sollten die Probenbehältnisse gefüllt und sofort verschlossen werden, die nicht mit Konservierungsmitteln versetzt werden, um Querkontaminationen zu verhindern. Die Vorlage des Konservierungsmittels im Probenbehältnis ist möglich. Dann sollten die Probenbehältnisse für chemisch konservierte Proben ausschließlich für dieselben Untersuchungen eingesetzt und entsprechend markiert werden. Ein Verwechseln und Verschmutzen der Verschlüsse ist auszuschließen. Auf die Haltbarkeit der Konservierungsmittel ist zu achten.

### 7.7 Kennzeichnung der Probenbehältnisse

Jedes Probenbehältnis ist eindeutig und haltbar zu kennzeichnen.

Die Beschriftung kann z. B. folgende Angaben umfassen:

- Probennummer
- Probenahmestelle
- Datum und Uhrzeit
- Konservierungsmittel; ggf. Angaben über Art und Menge der Zugabe
- Vorbehandlung der Probe vor Ort (z.B. filtriert)

Für bestimmte Parameter(gruppen) ist es zur Vermeidung von Querkontaminationen sinnvoll, eindeutig erkennbare Flaschensätze zu verwenden.

## 8 Probenahmeprotokoll

Das Probenahmeprotokoll dient der Dokumentation der Entnahme von Proben und ist vollständig auszufüllen. Dem Untersuchungslabor und Auftraggeber werden damit Informationen über die Tätigkeiten und Messungen während der Probenahme sowie Informationen, die für die Analytik und spätere Auswertung von Bedeutung sind, übermittelt.

Das Probenahmeprotokoll ist für jede Probenahme anzulegen. Soweit möglich sollten Vorgaben für das Probenahmepersonal bereits in das Protokoll eingetragen sein.

DIN 38 402 - A15 enthält im Anhang ein Beispiel eines Probenahmeprotokolls für Fließgewässer.

Alle Vorgänge und Beobachtungen während der Probenahme, sowie die Ergebnisse der Messungen sind vor Ort unmittelbar im Protokoll zu dokumentieren.

Im Probenahmeprotokoll sind insbesondere folgende Bemerkungen aufzuführen:

- Abweichungen vom Probenahmeauftrag
- Auffälligkeiten und Besonderheiten bei der Probenahme
- außergewöhnliche anthropogene Nutzungen (Einleitungen, Wasserentnahmen)
- Abweichungen von den Arbeitsanweisungen

Bei Auffälligkeiten ist es sinnvoll, das Protokoll durch Skizzen und Fotos zu ergänzen.

Um eine eindeutige Identifikation der Probe zu gewährleisten, muss die Kennzeichnung der Probe mit der Bezeichnung des dazugehörigen Probenahmeprotokolls übereinstimmen (Probenahmestelle, Probennummer, Entnahmezeit).

Das Probenahmepersonal trägt die Verantwortung für die von ihm durchgeführte Probenahme und damit für die Angaben im Protokoll. Das Probenahmeprotokoll ist in jedem Fall zu unterschreiben.

Das Probenahmeprotokoll sollte für mindestens fünf Jahre aufbewahrt werden.



## 9 Probentransport und -eingang

Der Probentransport und -eingang ist das Bindeglied zwischen Probenahme und Analytik.

Die Proben sollten möglichst am selben Tag im Labor abgegeben werden. Während des Transports sind die im Analysenverfahren vorgeschriebenen Lagerbedingungen (z.B. gekühlt) einzuhalten. Probenahme und Analytik müssen zeitlich im Rahmen der Vorgaben für das jeweilige Analysenverfahren bleiben.

Die gefüllten Probenbehälter sind bruch- und frostsicher sowie wärme- und lichtgeschützt und entsprechend dem Konservierungsplan zum Labor zu transportieren. Dies ist sicherzustellen und im Probenahmeprotokoll zu bestätigen.

Die Proben und Probenahmeprotokolle müssen vom Probenahmepersonal an einen verantwortlichen Mitarbeiter des Labors oder an die entsprechende Probenannahmestelle fachgerecht übergeben werden. Ist dies nicht möglich, müssen die Proben in geeigneter Weise gelagert werden.

## 10 Qualitätskontrollmaßnahmen

Die Qualitätskontrollmaßnahmen verfolgen drei Hauptziele:

- Überwachen des Probenahmeverfahrens und Erkennen von Fehlerquellen,
- Aufzeigen, dass mögliche Fehlerquellen in angemessener Weise kontrollierbar und minimierbar sind,
- Quantifizieren der Schwankungsbreite des Probenahmeverfahrens, um den Anteil der Probenahme an der Messunsicherheit des Gesamtverfahrens abschätzen zu können.

Es wird empfohlen, von den nachfolgend genannten Maßnahmen die geeigneten Kontrollmaßnahmen auszuwählen.

Die Häufigkeit und Zeitabstände sind abhängig von der Anzahl der durchgeführten Probenahmen durch das Labor bzw. den Auftraggeber festzulegen und zu dokumentieren. Der Umfang sollte mindestens 1% der jährlich entnommenen Gewässerproben betragen. Sinnvoll ist es, für das Untersuchungsziel relevante Leitparameter auszuwählen, bei denen Veränderungen bei Probenahme und Probenvorbehandlung zu erwarten sind (Gewässer mit hohem Feststoffanteil, leichtflüchtige Inhaltsstoffe).

Die Kontrollmaßnahmen müssen das gesamte Probenahmepersonal berücksichtigen. Das Personal ist über die Untersuchungsergebnisse zu informieren.

- Feldblindprobe

Um mögliche Kontaminationen während der Probenahme und des Transports festzustellen, ist regelmäßig und zusätzlich in begründeten Fällen eine Feldblindprobe zu nehmen, zu messen und zu dokumentieren. Dazu wird Reinstwasser, dessen Blindwert geprüft und dokumentiert wurde, vor Ort wie eine reale Probe behandelt und allen Verfahrensschritten (z. B. Pumpen oder Schöpfen, Homogenisieren, Filtrieren, Konservieren, Transport und Lagerung) unterworfen.

Es wird empfohlen, die Untersuchungsergebnisse in einer Blindwertkontrollkarte nach LAWA-AQS-Merkblatt A-2 [3] zu dokumentieren.

- Doppelte Probenahme

Die einzige Möglichkeit, die Präzision des Probenahmeverfahrens zu ermitteln, ist die gleichzeitige bzw. zeitnahe doppelte Probenahme. An einer Probenahmestelle werden dazu zwei separate Proben entnommen und einzeln aufgearbeitet, d.h. Mehrfachbestimmung (inklusive aller Schritte der Probenvorbehandlung vor Ort und Analytik im Labor).

Die doppelte Probenahme sollte regelmäßig und insbesondere bei neuen Probenahmestellen, neuen Probenahmesystemen bzw. neu zu bestimmenden Parametern durchgeführt werden, wenn Probleme aufgrund von Inhomogenitäten, Verlusten, Verunreinigungen vermutet werden. Nach Einarbeitung von neuem Probenahmepersonal sowie bei der Durchführung interner Audits bietet sich dieses Verfahren ebenfalls an.

Es wird empfohlen, die Untersuchungsergebnisse über eine Spannweitenkontrollkarte nach LAWA-AQS-Merkblatt A-2 [3] zu dokumentieren.

Wenn die Qualitätsziele nicht erreicht werden, so ist eine Ursachenermittlung (für jeden einzelnen Verfahrensschritt) entsprechend ISO 5667-14 durchzuführen. In diesem Fall sind in Koordination mit dem Probenahmepersonal die Fehlerquellen zu beseitigen.

Es sind planmäßig interne und externe Audits durchzuführen. Das Probenahmeaudit sollte möglichst unter realen Bedingungen vor Ort durchgeführt werden; hilfreich ist die Durchführung an Hand einer Checkliste (siehe Anlage 2).

## 11 Literatur

- [1] LAWA-AQS-Merkblatt P-8/4 (Mai 2002); Probenahme von Schwebstoffen und Sedimenten; Erich Schmidt Verlag, Berlin
- [2] Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (UFOPLAN 204 22 213); Einfluss von Probenahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung ausgewählter prioritärer Stoffe auf die Wasserrahmenrichtlinie, September 2006, ISSN 1862-4804, Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.umweltbundesamt.de> verfügbar.
- [3] LAWA-AQS-Merkblatt A-2 (September 2004); Kontrollkarten; Erich Schmidt Verlag, Berlin

## Anlage 1

### Häufige Fehlerquellen bei der Probenahme

#### ◆ Allgemeine Fehler:

- \* Verwechslung der Probenahmestelle durch z.B. ungenügende Dokumentation (Abschnitte 5, 5.2, 7.1 und 7.2)
- \* Verwechslung von Proben durch mangelhafte Beschriftung oder unvollständig bzw. falsch ausgefüllte Probenahmeprotokolle (Abschnitte 7.7 und 8)
- \* Probenahme an nichtrepräsentativen, inhomogenen oder sonstigen ungeeigneten Probenahmestellen, die nicht der Fragestellung entsprechen, z.B. durch ungenügend formulierten Untersuchungsauftrag (Abschnitt 5)
- \* ungeeignete oder unvollständige Probenvorbehandlung vor Ort, bei Transport und Lagerung (Abschnitte 7.6.3 und 9)

#### ◆ Kontamination durch Eintrag von Stoffen in die Probe:

- \* Verschleppung von Substanzen durch unzureichendes Spülen/Reinigen der Probenahmegeräte (Abschnitte 7.1 und 7.2)
- \* Kontamination der Probe durch Einsatz nicht geeigneter Probenahmegeräte (z.B. Abrieb von Material, Schmiermittel in Pumpen) und Probenbehältnisse (Abschnitte 7.4 und 7.5)
- \* Eintrag von Fremdstoffen während der Probenahme, z.B. Abrieb von Brückengeländern, Ufermaterial, Sediment (Abschnitte 5.2, 7.4 und 7.5)
- \* Gefahr der Querkontamination durch Konservierungschemikalien (Abschnitt 7.6.3)
- \* Verwechslung von Verschlüssen (Abschnitt 7.1)
- \* Einsatz nicht ausreichend gereinigter oder ungeeigneter Hilfsmittel vor Ort, z.B. Pipetten, Filtrationseinrichtungen (Abschnitte 7.2 und 7.6.2)
- \* Kontamination aus der Umgebung z.B. durch:
  - Bodenkontakt von Probenahmegeräten, Schläuchen, Probenbehältnissen und Verschlüssen (Abschnitte 7.4 und 7.6.3)
  - Einsatz von kontaminierten Probenahmegeräten (Abschnitte 7.2 und 7.5)
  - Abfüllen und Lagern von Proben in mit Schadstoffen belasteter Luft, z. B. durch Abgase, Ausgasen von Konservierungsmitteln, stark belastete Proben (Abschnitte 7.4, 7.6.3 und 9)

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

- \* Ausgasung leichtflüchtiger Inhaltsstoffe durch Aufbewahrung in nicht gasdichten oder unvollständig gefüllten Probenbehältnissen (Abschnitte 7.4 und 7.5)
- \* Verluste von Stoffen durch falsch angewandte Probenahme- oder Abfülltechnik, z.B. Verwendung von Saugpumpen, mehrfaches Umfüllen oder turbulentes Abfüllen der Proben (Abschnitte 7.4, 7.5 und 7.6.1)
- \* Diffusion von Probeninhaltsstoffen in und/oder Sorption an Schlauch- und Gefäßmaterialien (Abschnitte 3 und 7.5)

**Anlage 2**

## Checkliste zur Fließgewässerprobenahme

<b>Prüfbereiche</b>	<b>geprüft</b>	<b>Bemerkungen</b>
<b>Probenahmepersonal</b> Institution Name Ausbildung letzte Schulung zur Probenahme intern / extern letzte Schulung zur Arbeitssicherheit		
<b>Probenahmefahrzeug /-schiff</b> Typ Eignung und Zustand		
<b>Zustand / Pflege der Geräte und Materialien (vor Ort)</b> Zustand der Messgeräte für die Vor-Ort-Parameter Zustand der Probenahmegeräte, Homogenisiergeräte, Probenbehälter, Chemikalien, Kühlmöglichkeiten		
<b>Probenahmeauftrag / Probenahmeakte</b> Dokumentation der Probenahmestelle Probenahmeart Besonderheiten		
<b>Arbeitsanweisungen</b> Vor Ort vorhanden inhaltlich vollständig und aktuell (Probenahme, Vor-Ort-Messungen, Konservierung, Transport und Lagerung)		
<b>Arbeitsschutzmaßnahmen, Arbeitskleidung</b> Betriebsanweisung Helm, Schutzbrille, Handschuhe, Schutzkleidung, Sicherheitsschuhe, Verbandskasten...		
<b>Probenahmeort</b> Übereinstimmung von Probenahmeauftrag mit der Örtlichkeit Dokumentation der Besonderheiten / Abweichungen		
<b>Probenahmeart</b> Übereinstimmung mit dem Probenahmeauftrag Eignung der Probenahmeausrüstung		

Prüfbereiche	geprüft	Bemerkungen
<b>Praktische Durchführung der Probenahme</b> Vorspülen der Probenahmegeräte mit dem Proben- bengtut / entionisiertem Wasser Vorhalten ausreichender Geräte Schöpfvorgang Besonderheiten		
<b>Vor-Ort-Untersuchungen</b> Bestimmung der Vor-Ort-Parameter Justierung / Kalibrierung Dokumentation		
<b>Homogenisierung und Teilung der Proben</b> Art und Durchführung der Homogenisierung Methode und Durchführung der Probenteilung		
<b>Filtration vor Ort</b> Druck- / Vakuumfiltration Filtermaterial / Blindwertkontrolle Durchführung		
<b>Chemische Konservierung</b> Durchführung (Reihenfolge, Zugabe vor Ort oder im Gefäß vorgelegt) Normkonforme Zugabe der Konservierungsche- mikalien Vermeidung von Kontaminationsquellen		
<b>Kühlung</b> Art und Dokumentation der Kühlkette		
<b>Probenbehälter</b> Parametergeeignete Behälter Eindeutige Kennzeichnung		
<b>Probenahmeprotokoll</b> Vollständige und leserliche Eintragungen Dokumentation der verwendeten Geräte Dokumentation aller Besonderheiten Unterschrift(en)		
<b>Sauberkeit / Reinigung</b> Durchführung		
<b>Qualitätskontrollmaßnahmen</b> Feldblindprobe Doppelte Probenahme		