

Grundwasser- überwachungsprogramm Beprobung von Grundwasser Literaturstudie



Grundwasser- überwachungsprogramm Beprobung von Grundwasser Literaturstudie



Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg

Karlsruhe 1999

IMPRESSUM

- Herausgeber** Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Postfach 210752 · 76157 Karlsruhe
<http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/lfu>
- ISSN** 1437-0131 (Bd. 9, 1999)
- Verfasser** B.Knehr, B.Wurmthaler, B.Lamberth, Dr.W.Ruck, Prof.Dr.Ing. U.Rott,
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Uni-
versität Stuttgart
- Redaktion** Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung 4 · Wasser und Altlasten
- Umschlaglayout** Stephan May · Grafik-Design, 76227 Karlsruhe
- Titelbild** Jutta Ruloff, Dipl. Designerin, 76275 Ettlingen
- Druck** Ernst Grässer, 76131 Karlsruhe
- Umwelthinweis** gedruckt auf Recyclingpapier
- Bezug über** Verlagsauslieferung der LfU bei
JVA Mannheim - Druckerei
Herzogenriedstr. 111, 68169 Mannheim
Telefax: 0621/398-370
- Preis** 18,00 DM (Euro: 9,20)

Nachdruck - auch auszugsweise - nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlas-
sung von Belegexemplaren gestattet.

4. unveränderte Auflage, (1.Auflage: Nov.1993)

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	5
1 Problemstellung	7
1.1 Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg	7
1.2 Aufgabenstellung	8
2 Probenahmetechnik	9
2.1 Ablauf einer Probenahme	9
2.2 Einflüsse beim Abpump- und Probenahmevergange auf die Beschaffenheit von Grundwasserproben	9
2.2.1 Abpumpen des Standwassers	10
2.2.1.1 Gütepumpversuch	10
2.2.1.2 "Zwei-Proben-Verfahren"	10
2.2.1.3 Abschätzung anhand von Faustregeln	11
2.2.2 Einhängetiefe der Pumpe	12
2.2.3 Eigentliche Probenahme	12
2.3 Vor-Ort-Messungen	16
2.3.1 Messungen, die den Abpump- und Probenahmevergange begleiten	16
2.3.2 Qualitative Untersuchungen bei der Probenahme	16
2.3.3 Bestimmung der Temperatur	17
2.3.4 Bestimmung des pH-Wertes	18
2.3.5 Bestimmung der Elektrischen Leitfähigkeit	18
2.3.6 Bestimmung des Sauerstoffgehaltes	18
3 Probenahmegeräte und -materialien und ihr Einfluß auf die Analysenparameter	20
3.1 Probenahmegeräte	20
3.1.1 Schöpferäte	20
3.1.2 Saugpumpen	21
3.1.2.1 Kolbenprober	21
3.1.2.2 Motorsaugpumpen	22
3.1.2.3 Tiefsauger	22
3.1.3 Tauchpumpen	23
3.1.3.1 Tauchschwingkolbenpumpen	23
3.1.3.2 Kleinst-Tauchmotorpumpen	24
3.1.3.3 Tauchmotorpumpen	24
3.1.4 Hubkolbenpumpe	24
3.1.5 Impulspumpen	25
3.1.6 Eignung von Probenahmegeräten zur Grundwasserentnahme	25
3.2 Materialien	26
3.2.1 Materialeinflüsse bei Probenahmegeräten	26
3.2.2 Schlauchmaterialien	27
3.2.2.1 Kontamination von Proben durch Additive aus den Kunststoffmaterialien	28
3.2.2.2 Einflüsse durch Wachstum von Mikroorganismen	28
3.2.2.3 Einflüsse durch Sorption und Desorption von Wasserinhaltsstoffen an Schlauchmaterialien	29
3.2.2.4 Einflüsse durch Gasdiffusion	32

4	Probengefäße	34
4.1	Glasflaschen.....	34
4.2	Kunststoffflaschen.....	34
5	Behandlung der Proben nach der Entnahme	35
5.1	Möglichkeiten der Probenkonservierung.....	35
5.1.1	Konservierung durch Kühlen.....	35
5.1.2	Konservierung durch Tiefgefrieren	36
5.1.3	Chemische Konservierung.....	36
5.2	Beschriftung der Probenahmebehälter, Probenahmeprotokoll.....	40
5.3	Probentransport.....	40
5.4	Reinigung der Probenahmebehälter.....	40
5.4.1	Probenflaschen für allgemeine chemische Untersuchungen	40
5.4.2	Probenflaschen für spezielle chemische Untersuchungen:.....	41
6	Literaturverzeichnis	43

Vorwort

Bei der Gewinnung aussagekräftiger Grundwassergütedaten kommt der Probenahme eine entscheidende Bedeutung zu. Fehler, die durch eine unsachgemäße Probenahme gemacht werden, lassen sich auch durch die beste chemische Analytik nicht mehr ausgleichen. Dies gilt in erster Linie für die Spurenstoffe.

Aus diesem Grunde ist es für das Grundwassermonitoring unverzichtbar, daß die Beprobung von Grundwassermeßstellen nach fachlich fundierten Grundsätzen erfolgt und der Vorgang der Probenahme in die Maßnahmen zur AQS (Analytische Qualitätssicherung) eingebunden wird. Als Schritt in diese Richtung wurden in Baden-Württemberg im Jahre 1993 fünf Lehrgänge für Probenehmer beim Grundwasserbeschaffenheitsmeßnetz durchgeführt, an denen insgesamt rund 160 Mitarbeiter von Freien Chemischen Untersuchungslabors, von Ingenieurbüros und aus der Wasserwirtschaftsverwaltung teilgenommen haben.

Die vorliegende Literaturstudie zur Probenahme aus Grundwässern wurde im Rahmen der Vorbereitungen zu diesen Veranstaltungen erarbeitet. Sie behandelt die wichtigsten Aspekte zu diesem Thema und soll alle Beteiligten für die Probleme bei der Beprobung von Grundwässern sensibilisieren. Gleichzeitig dient sie als Grundlage für die Überarbeitung des Grundsatzpapiers "Anleitung zur Probenahme von Grund-, Roh- und Trinkwasser".

Den beteiligten Mitarbeitern des Institutes für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, die an dieser im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz erstellten Studie mitgearbeitet haben, sei an dieser Stelle herzlich für ihr Engagement gedankt.

Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Karlsruhe, im November 1993

1 Problemstellung

1.1 Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg

Zum Schutz der lebensnotwendigen Ressource Grundwasser, deren Belastung in den letzten Jahren zunehmend deutlich geworden ist, hat das Land Baden-Württemberg eine umfassende Grundwasserschutzkonzeption entwickelt. Ein Baustein dieser Konzeption ist ein Grundwasserbeschaffenheitsmeßnetz, mit dessen Aufbau im Jahre 1985 begonnen wurde. In den ersten Jahren wurden in Kooperation mit den Kommunen, den Verbänden der Versorgungswirtschaft und der Industrie die organisatorischen Voraussetzungen und die notwendigen Arbeitsgrundlagen und Arbeitshilfen geschaffen.

Das Grundwasserbeschaffenheitsmeßnetz Baden-Württemberg hat folgende Aufgaben:

- Schaffung aktueller Überblicke über die Beschaffenheit der Grundwasservorkommen des Landes (Ist-Zustand) in Abhängigkeit von Grundwasserleiter, Bodenart, Landnutzung und Gefährdungspotentialen.
- Rechtzeitige Erkennung von Veränderungen des Grundwasserdargebotes und der Grundwasserqualität als Frühwarnsystem.
- Ursachenerkennung und Beschreibung der Hauptfaktoren, die den beobachteten Zustand und die Veränderungen beeinflussen.
- Schaffung von Informationsgrundlagen für das politische Handeln und für die Festlegung umweltpolitischer Ziele.
- Aufzeigen des Handlungsbedarfes für die ordnungspolitische Planung und den Vollzug im Sinne vorsorgender Umweltpolitik.
- Aufzeigen der Handlungsmöglichkeiten, Entwicklung und Empfehlung von landesweiten Maßnahmen und Konzepten.
- Erfolgskontrolle eingeleiteter Maßnahmen, z.B. Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung (SchALVO).
- Fachliche Unterstützung und Bereitstellung von Hintergrunddaten für die lokale anlagen- und nutzungsbezogenen Überwachung (Kontrolle) sowie der Planung und Einleitung von Einzelmaßnahmen zur Grundwasserbewirtschaftung und zum Grundwasserschutz.
- Unterstützung der Wasserwirtschaftsverwaltung bei Planungs- und Vollzugsaufgaben und Unterstützung der Kommunen, Zweckverbände und öffentlichen Träger der Wasserversorgung bei deren Versorgungsauftrag.
- Information der Öffentlichkeit zur Situation des Grundwassers.

Das Meßnetz gliedert sich in ein vom Land betriebenes Landesmeßnetz und in lokale Meßstellen, die dezentral von den Ämtern für Wasserwirtschaft und Bodenschutz betreut werden.

Das Landesmeßnetz umfaßt derzeit rund 2700 Meßstellen, von denen etwa 2200 auf Kosten des Landes untersucht werden. Weitere rund 500 Meßstellen werden dem Land im Rahmen einer freiwilligen Kooperation von den Wasserversorgungsunternehmen zur Verfügung gestellt. Das Meßnetz wurde schrittweise aufgebaut und umfaßt folgende Meßstellenarten:

- anthropogen möglichst unbeeinflusste Basismeßstellen,
- Rohwassermeßstellen der öffentlichen Wasserversorgung,
- Vorfeldmeßstellen im Zustrombereich von Wassergewinnungsanlagen,

- Meßstellen im Einflußbereich von Landwirtschaft, Industrie, Siedlung und sonstigen potentiellen Emittenten,
- Quellen zur Beobachtung der Grundwasserbeschaffenheit im Festgestein.

1.2 Aufgabenstellung

Die Überwachung der Grundwassergüte erfordert die Entnahme, den Transport und die Analyse von Proben. Ziel der in festen oder variablen Zeitabständen durchgeführten Grundwasserprobenahmen ist es, repräsentative Proben zu entnehmen. Dabei wird unter einer repräsentativen Probe eine solche Probe verstanden, deren physikalische, chemische und biologische Beschaffenheit jener des Grundwassers entspricht, wie sie am Ort der Entnahme ohne störenden Einfluß von Meßstelle und Probenahme zu erwarten wäre.

Die zur Gewinnung einer solchen Probe zu beachtende Vorgehensweise wurde für das Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg in sog. "Grundsatzpapieren" (Ministerium für Umwelt, Baden-Württemberg, 1989) festgelegt. Bei den zurückliegenden Grundwasserbeprobungen im Rahmen des Grundwasserüberwachungsprogramms Baden-Württemberg hat sich jedoch gezeigt, daß durch die zum Teil uneinheitliche Probenahme und den Proben-transport (einschließlich Probenkonservierung) teilweise erhebliche Unterschiede in den Meßergebnissen verursacht werden können.

Daher hat die Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg das Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart mit Werkvertrag vom 14.01.1993 beauftragt, einen "Probenahme-Lehrgang" mit entsprechender Vorbereitung durchzuführen. Teil dieser Vorbereitung ist eine Literaturstudie über die "Beprobung von Grundwasser".

Zur Erstellung dieser Literaturstudie wurden neben den üblichen Arbeitshilfen (z.B. Bibliografien, Regelwerke, gesetzliche Normen) in folgenden Datenbanken on-line mittels EDV von 1979 bis heute recherchiert:

- Chemical Abstracts
- Geoline (deutsche geologische Datenbank)
- Georef (internationale geologische Datenbank)
- Ulidat (Datenbank des Umweltbundesamtes)
- Enviroline (internationale Umweltdatenbank)
- RSWB (Datenbank des Bauingenieurwesens)

Die Auswertung der recherchierten Literaturstellen führte zu dem im folgenden dargestellten Stand des Wissens und der Technik bei der Beprobung von Grundwässern. Diese Erkenntnisse werden in die anstehende Aktualisierung der zitierten Grundsatzpapiere einfließen.

2 Probenahmetechnik

2.1 Ablauf einer Probenahme

Die Probenahme ist der erste Teilschritt bei der Durchführung von chemischen und physikalischen Untersuchungen zur Ermittlung der Grundwasserbeschaffenheit. Ziel der Probenahme muß es daher sein, eine für die Fragestellung repräsentative, d. h. möglichst unverfälschte Grundwasserprobe zu erhalten. Die Verantwortung dafür liegt beim Probenehmer. Dazu gehören u.a. das Auffinden und Überprüfen der zu beprobenden Grundwassermeßstelle, die Auswahl von geeigneten Probenahmegeräten und -materialien sowie die Festlegung der sonstigen Probenahmebedingungen. Weiterhin müssen diejenigen Parameter, die durch den Transport in ein Labor beeinflusst werden können, vor Ort bestimmt werden sowie die Probe in geeignete Gefäße überführt und gegebenenfalls konserviert werden. Ferner muß ein sachgerechter Probentransport zum untersuchenden Labor erfolgen.

Der Probenehmer muß weitere individuelle Gegebenheiten an der Meßstelle berücksichtigen, die zu einer Veränderung der Beschaffenheit der Probe führen können. Dazu gehört z.B. die Notwendigkeit, Beeinflussungen durch Abgase (Verkehr, Stromaggregate) zu erkennen oder verunreinigtes Probenahmegerät oder -material (Arbeitshandschuhe, Verschmutzungen durch Bodenmaterial oder durch kontaminierte Geräte und Materialien) zu reinigen oder zu ersetzen. Derartige Einflüsse müssen entsprechend dokumentiert werden.

Diese Handlungen erfordern einen hohen Sachverstand sowie eine entsprechende Qualifikation des Probenehmers. Fehler durch falsche Probenahme können einen weitaus höheren Einfluß auf Analysenergebnisse ausüben als Schwankungsbreiten, die aus den heute im Labor angewandten Analysemethoden resultieren.

Daher werden im folgenden die Kriterien behandelt, welche für den Probenahmeprovorgang von Bedeutung sind.

Ausgenommen bleiben dabei die Einflüsse des Meßstellenausbau. Diese Gegebenheiten können bei der Probenahme selbst nicht beeinflusst werden. Eine detaillierte Darstellung über Einflüsse des Meßstellenausbau auf die Beschaffenheit von Wasserproben wird darüberhinaus ausführlich in den DVWK-Mitteilungen, Heft 20, 1990 behandelt.

Der Probenahmezeitpunkt ist dem Probenehmer in der Regel durch den Auftraggeber vorgegeben und wird daher ebenfalls nicht näher betrachtet. Kriterien wie Jahreszeit oder Schwankungen des Grundwasserstandes müssen jedoch ebenfalls bezüglich einer Beeinflussung von Grundwasserproben berücksichtigt werden.

2.2 Einflüsse beim Abpump- und Probenahmeprovorgang auf die Beschaffenheit von Grundwasserproben

Die Repräsentativität von Grundwasserproben ist stark vom Vorgang der Probenahme abhängig. Dazu muß neben dem Meßstellenausbau (Material, Tiefe, Lage der Filterstrecke usw.) der Einfluß der Probenahmegeräte sowie der Abpump- und Probenahmeprovorgang beachtet werden.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Literaturrecherche zur Entnahme von Grundwasserproben beschrieben, dabei wird in erster Linie die Gewinnung tiefenintegrierter Mischproben betrachtet.

Eine Mischprobe ist nur dann tiefenintegriert, wenn der Grundwasserleiter auf voller Länge verfiltert ist und die Analyse der Probe Konzentrationswerte liefert, die durchflußgemittelten Mischkonzentrationen entsprechen. Solche Proben können nur mit Pumpen gewonnen werden.

2.2.1 Abpumpen des Standwassers

Bei Meßstellen, aus denen nicht regelmäßig Wasser gefördert wird, ist mit Standwasser zu rechnen. Dieses kann durch den Materialeinfluß der Meßstelle und durch Kontakt mit der freien Atmosphäre beeinflusst sein (Schenk, V., 1983; Urban, D., Schettler, G., 1980; DVWK-Mitteilung Heft 20, 1990) und muß daher vor der Probenahme durch Abpumpen entfernt werden (ISO 5667/1-1980, DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft 128/1992).

Die Standwassermenge kann aus der Länge der Wassersäule und dem Durchmesser des Beobachtungsrohres oder Brunnens berechnet werden. Soll auch das Standwasser aus dem mit Filterkies verfüllten Ringraum erfaßt werden, ist statt des Rohrdurchmessers der Bohrdurchmesser anzusetzen.

Die Entnahme einer repräsentativen Wasserprobe ist darüber hinaus von den individuellen hydraulischen und geologischen Gegebenheiten (z.B. Mächtigkeit und Durchlässigkeit des zu beprobenden Aquifers) abhängig. Beispielsweise können die natürlichen Anströmverhältnisse des Filterrohres durch zu lange Abpumpzeiten bei gleichzeitiger hoher Förderleistung gestört und die Repräsentativität der Probe durch entstehende vertikale Strömungen beeinflusst werden.

2.2.1.1 Gütepumpversuch

Zielvorstellung muß daher sein, die Parameter Förderstrom, -menge und -zeit für den Abpump- und Probenahmevergange in Abhängigkeit von den hydrogeologischen Gegebenheiten und dem Meßstellenausbau für jede zu beprobende Meßstelle zu kennen und dem Probennehmer vorzugeben. Diese Vorgehensweise ist insbesondere bei einer Untersuchung kontaminierter Standorte erforderlich. Die benötigten Angaben lassen sich mit Hilfe eines Gütepumpversuches ermitteln. Dazu werden in Abhängigkeit vom abgepumpten Standwasservolumen die Elektrische Leitfähigkeit sowie einige chemische Leitparameter wie Nitrat, Chlorid und die Summe Erdalkalien (Gesamthärte) verfolgt und dokumentiert. Anhand des Verlaufs der Konzentrationskurven läßt sich dann der "optimale" Probenahmezeitpunkt bestimmen, der jedoch im Falle von Spurenstoffen nicht unbedingt richtig sein muß. Dieses Vorgehen wurde beispielsweise im Rahmen von Meßstellenüberprüfungen angewendet (Barczewski u.a., 1993).

2.2.1.2 "Zwei-Proben-Verfahren"

Eine andere Möglichkeit zur Erarbeitung meßstellenspezifischer Probenahmekriterien ist in dem Grundsatzpapier "Anleitung zur Probenahme aus Grund-, Roh- und Trinkwasser" (Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg, 1989) beschrieben. Dazu werden zwei Wasserproben entnommen. Die Entnahme der ersten Probe erfolgt nach Abpumpen eines Rohrvolumens Wasser, frühestens nach 15 Minuten. Die Elektrische Leitfähigkeit muß konstant sein, die Absenkung der Wassersäule darf maximal ein Drittel betragen. Die zweite Probe wird zu einem späteren Zeitpunkt, z.B. nach zwei Rohrvolumina Wasser entnommen.

Im Labor werden vor der Durchführung der eigentlichen Analyse in beiden Proben die "Leitparameter" Nitrat, Hydrogencarbonat, Chlorid und die Gesamthärte untersucht. Diese Parameter haben sich einerseits als geeignete Indikatoren einer eventuellen Beeinflussung durch die Meßstelle erwiesen und sind andererseits einfach zu bestimmen. Zeigen die Analysenergebnisse der Leitparameter keine nennenswerten Unterschiede, war das abgepumpte Volumen bis zur ersten Probe ausreichend, so daß diese zur vollständigen Untersuchung herangezogen werden kann. Falls nicht, ist die zweite Probe zu untersuchen. In diesem Fall muß bei den folgenden Beprobungen ein größeres Wasservolumen abgepumpt werden, z.B. 2 und 4 bei der ersten und 4 und 8 Rohrvolumina bei der zweiten Wiederholungsbeprobung.

2.2.1.3 Abschätzung anhand von Faustregeln

Wenn keine genauen Ausbaudaten und hydrogeologischen Kenntnisse vorliegen, wird der Abpump- und Probenahmevergange anhand der folgenden Empfehlungen und Faustregeln abgeschätzt:

Zur Entfernung des Standwassers sollte das 2 bis 5 fache Rohrvolumen abgepumpt werden. Die Ermittlung eines Rohrvolumens ergibt sich aus der Formel

$$V = \frac{\pi \cdot d^2}{40} \cdot h$$

- V = Rohrvolumen in l
- d = Innendurchmesser der Meßstelle in cm
- h = Höhe der Wassersäule in m

Das Rohrvolumen für gängige Meßstellendurchmesser kann Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Wassererfülltes Brunnenvolumen (Standwasservolumen) in Liter in Abhängigkeit von Wassersäule und Meßstellendurchmesser.

Meßstellendurchmesser		Höhe der Wassersäule								
		0,5 m	1 m	3 m	5 m	10 m	15 m	20 m	30 m	35 m
Zoll	cm									
2	5	1	2	6	10	20	30	40	59	69
3	8	3	5	15	25	50	76	101	151	176
4	10	4	8	24	40	79	118	157	236	275
5	13	7	14	40	67	133	199	266	398	465
6	15	9	18	53	89	177	265	354	530	618
7	18	13	26	77	127	255	382	509	763	890
8	20	16	32	94	157	314	471	628	942	1099
9	23	21	42	125	208	416	623	831	1246	1454
10	25	25	49	147	246	491	736	982	1472	1717
11	28	31	52	185	308	616	923	1231	1847	2154
12	31	38	76	227	377	755	1132	1509	2263	2641
13	33	43	86	257	428	855	1283	1710	2565	2992
14	36	51	102	305	509	1018	1526	2035	3052	3561
15	38	57	114	340	567	1134	1701	2267	3401	3968
16	41	66	132	396	660	1320	1980	2639	3959	4619
17	44	76	152	456	760	1520	2280	3040	4560	5319
18	46	83	166	499	831	1661	2492	3322	4983	5814
19	49	94	189	566	943	1885	2827	3770	5655	6597
20	51	102	204	613	1021	2042	3063	4048	6126	7146
30	76	228	456	1368	2280	4560	6841	9121	13681	15961
40	100	393	785	2355	3925	7850	11775	15700	23550	27475
60	150	883	1767	5299	8832	17663	26494	35325	52988	61819
80	200	1570	3140	9420	15700	31400	47100	62800	94200	109900

Darüber hinaus muß der "vollständige Austausch" des Standwassers durch nachfließendes Grundwasser kontrolliert werden. Dies kann durch Messung von Leitparametern wie elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, pH-Wert, gelöster Sauerstoff oder Trübung erfolgen. Die Probenahme selbst sollte erst bei Konstanz dieser Probenahme-Leitparameter erfolgen (DIN 38402 Teil 13, LAWA 1992, Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Helfrich, J.A., Garske, E.E., 1985). Die Auswahl der Leitparameter erfolgt anhand der Beschaffenheit des Wassers oder des Untersuchungsumfangs. In der Praxis ist in der Regel der Parameter Elektrische Leitfähigkeit am besten für das Verfolgen des Abpumpvorganges geeignet (Barczewski, B., Grimm-Strele, J., Bisch, G., 1993).

Das Abpumpen des Standwassers soll zwar aus Gründen der Zeitersparnis zügig erfolgen, jedoch ist zu vermeiden, daß die natürlichen Anströmverhältnisse gestört werden oder daß durch zu starkes Abpumpen Turbulenzen im brunnennahen Raum entstehen, wodurch partikuläre Komponenten abgelöst werden können.

In der neueren Literatur wird daher häufig empfohlen, den Abpumpvorgang bei Förderleistungen durchzuführen, die in der Größenordnung von 0,5 - 5 l/min liegen. Bei großen Ausbaudurchmessern sind höhere Abpumpraten unter Verwendung leistungsstarker Pumpen notwendig und möglich.

Das abgepumpte Wasser muß in ausreichendem Abstand von der Bohrung unterstromig versickert oder einem Gewässer zugeführt werden. Kontaminiertes Grundwasser muß unter Beachtung der wasserrechtlichen Vorschriften beseitigt werden.

2.2.2 Einhängtiefe der Pumpe

Nach DIN 38402 Teil 13 sollen Grundwassermeßstellen aus 1 m Tiefe unter dem Wasserspiegel abgepumpt werden, wenn die Filterstrecke über den Grundwasserspiegel reicht. Bei ständig gefluteter Filterstrecke soll 1 m unter der Oberkante der Filterstrecke abgepumpt werden.

Diese Empfehlungen werden auch in den DVWK Regeln 128/1992 ausgesprochen.

Das Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg empfiehlt die Anordnung der Entnahmepumpe 1 m unterhalb des maximal abgesenkten Wasserspiegels (die Wassersäule innerhalb des Beobachtungsrohres soll während des Abpumpvorgangs um maximal 1/3, i.d.R. jedoch nicht mehr als 2 m abgesenkt werden). Die Tiefenlage der Pumpe ist dem Probennehmer im Probenahmeprotokoll vorzugeben.

Nach den Empfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1992) ist beim Abpumpen darauf zu achten, daß die Pumpe möglichst im oberen Bereich der Wassersäule eingehängt wird, wobei jedoch ein Trockenfallen vermieden werden muß.

2.2.3 Eigentliche Probenahme

Die eigentliche Probenahme soll zur Minimierung des Gaseintrags aus der Atmosphäre oder des Ausgasens leichtflüchtiger Inhaltsstoffe bei einem Förderstrom von 0,1 - 1,0 l/min erfolgen. (Barcelona, M.J. et al., 1985; Puls, R.W., Barcelona, M.J., 1989; Nielsen, D.M., 1991; Karl, P.M. et al., 1992).

Eine umfassende Dokumentation (Einhängtiefe der Pumpe, Abpumpdauer und Förderleistung zur Entfernung des Standwassers, Förderleistung bei der Probenahme) ist Grundlage zur Vermeidung von Fehlinterpretationen bei unplausiblen Analysenergebnissen.

Folgende Autoren führen Untersuchungsergebnisse sowie Diskussionsgrundlagen zu den oben genannten Themen auf:

M.J. Barcelona und J.A. Helfrich (1986) teilen Analysenergebnisse von Standwasser und frischem Aquiferwasser mit. Dabei betragen die Unterschiede beim Parameter TOC $\pm 50\%$ im Bereich von 1,2-30 mg/l, beim Parameter Gesamt-CKW $\pm 50\%$ im Bereich von 1-13 $\mu\text{g/l}$ und beim Parameter Fe^{2+} den Faktor 3-113 im Bereich 0,02-4,6 mg/l. Die Autoren begründen damit die Notwendigkeit, vorhandenes Standwasser abzapfen.

V. Neumayr (1984) empfiehlt folgende methodische Vorgehensweise zur Entnahme repräsentativer Grundwasserproben:

1. Reinigungsphase

Die zu beprobende Grundwassermeßstelle wird am Vortag der eigentlichen Probenahme je nach Ausbaugröße des Brunnens 2 bis 4 Stunden (Förderleistung: 0,5 bis 3 l/sec) lang abgepumpt.

2. Probenahmephase

Etwa 24 Stunden nach der Reinigungsphase wird der Brunnen wiederholt abgepumpt (0,5-3 l/sec), bis das Wasservolumen des Brunnens, einschließlich Filtervolumen, 2 1/2-fach ausgetauscht ist. Erst dann folgt die Probenahme mit stark gedrosselter Förderleistung, um eine blasenfreie Überführung des Wassers in die Probenahmeflaschen zu gewährleisten.

Die generelle Forderung einer Reinigungsphase wurde jedoch in der durchgeführten Literaturrecherche nicht von weiteren Autoren bestätigt.

D. Urban und G. Schettler (1980) veröffentlichen Untersuchungen zum erforderlichen Wasser-austausch in Pegelrohren vor der Probenahme. Einige Ergebnisse der Konzentrationsänderungen der betrachteten Wasserinhaltsstoffe sind in Abhängigkeit von der Erneuerung der stehenden Wassersäule in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Grundwasseranalysen; nach D. Urban, G. Schettler, 1980; Teufe 28 m, Pegelstand 3m, Rohrdurchmesser 2 Zoll.

x-malige Erneuerung der im Pegelrohr stehenden Wassersäule		0	1	2	3	5	10
pH		8,00	7,75	7,50	7,40	7,50	7,65
SiO ₂	(mg/l)	4,66	24,93	24,52	25,76	26,18	26,61
Alkalität	(mval/l)	2,30	3,20	3,25	3,15	3,20	3,15
Cl ⁻	(mval/l)	1,72	1,52	1,54	1,52	1,52	1,60
SO ₄ ²⁻	(mval/l)	2,51	2,81	2,83	2,94	2,83	2,99
Ca ²⁺	(mval/l)	4,79	4,91	4,91	4,79	5,03	5,16
Mg ²⁺	(mval/l)	1,07	1,07	1,07	1,04	1,14	1,00
Na ⁺	(mval/l)	0,51	0,35	0,37	0,34	0,37	0,35
K ⁺	(mval/l)	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Gesamt-Fe	(mg/l)	23,27	65,52	19,91	16,62	6,00	-
NH ₄ ⁺	(mg/l)	0,98	0,18	0,18	0,18	0,15	0,12
NO ₂ ⁻	(mg/l)	0,03	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
NO ₃ ⁻	(mg/l)	0,27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PO ₄ ³⁻	(mg/l)	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01

Während bei anorganischen Parametern repräsentative Proben in der Regel bereits nach zweimaliger Erneuerung der im Pegelrohr stehenden Wassersäule erhalten werden konnten, war vor allem zur Entnahme repräsentativer organischer Verbindungen ein fünfmaliger Volumenaustausch erforderlich. Die Autoren empfehlen daher für eine Durchführung von üblichen physikalisch-chemischen Vollanalysen eine Probenahme nach fünfmaligem Austausch der Wasser-

säule. Das eingesetzte Probenahmesystem wird beschrieben, Anforderungen an bestimmte Förderleistungen werden nicht gestellt.

A.W. Panko und P. Barth (1988) zitieren verschiedene Arbeiten, deren Empfehlungen Abpumpvolumina enthalten, die von 1 Rohrvolumen (EPA, 1980) bis 4-10 Bohrvolumina (Gibb, J.D., Schuller, R.M., Griffon, R.A., 1981) reichen. Die Autoren weisen - wie auch D.M. Nielsen, L.L. Bone, 1986, G.L. Yeates 1985, und T. E. Imbrigiotta et. al. 1988 - dann jedoch darauf hin, daß die alleinige Beobachtung solcher Vorgaben bei Unkenntnis der hydraulischen, geologischen und chemischen Daten zu Fehlern führen können und empfehlen daher das kontrollierte Abpumpen der Brunnen unter Beobachtung charakteristischer Leitparameter (z.B. pH-Wert, Redoxpotential, Elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, Sauerstoffgehalt) bis zur Stabilisierung der Meßwerte.

M. J. Barcelona, J. P. Gibb, J. A. Helfrich und E. E. Garske (1985) bewerten die hydraulischen Aspekte zur Probenahme und berechnen den erforderlichen Abpumpvorgang der Meßstelle in Abhängigkeit von der Wassersäule, dem Rohrdurchmesser, der hydraulischen Durchlässigkeit und der Mächtigkeit des Aquifers sowie den Abpumpraten. Sind Daten zur genaueren Berechnung nicht vorhanden, so wird empfohlen, die notwendigen Spülvorgänge über die Berechnung des Standwasservolumens abzuschätzen und darüber hinaus Trübungen der Wasserproben durch Anwendung niedriger Pumpraten zu vermeiden. Die Autoren sehen eine Drosselung der Förderleistung auf 100 ml/min für erforderlich, sofern auf flüchtige Parameter untersucht werden soll. Weiterhin sollte eine Probenahme grundsätzlich erst erfolgen, nachdem die Leitparameterwerte über mindestens 2 Rohrvolumina konstant sind.

Sofern an kontaminierten Standorten die Notwendigkeit besteht, das abgepumpte Wasser zu entsorgen, führen die Autoren die Möglichkeit auf, solche Proben in definierter Tiefe im Filterbereich bei einer reduzierten Pumprate von 100 ml/min ohne vorheriges Abpumpen zu entnehmen. Durch diese vorsichtige Entnahmetechnik kann nach Ansicht der Autoren eine Isolierung des Standwassers und damit die Entnahme einer repräsentativen Probe erreicht werden.

Bei Untersuchungen zum kolloidalen Transport anorganischer Kontaminanten stellen R. W. Puls und J. H. Eychaner (1990) fest, daß in sauerstoffarmen Wässern die Parameter Trübung und gelöster Sauerstoff geeignete Leitwerte sind, um die Konstanz einer Wasserprobe zu erkennen.

G. A. Robbins und J. M. Martin-Hayden (1991) modellieren die Kriterien Meßstellenausbau, Abpumpvorgang, vertikale Konzentrationsverteilungen und hydrogeologische Eigenschaften des Aquifers bezüglich ihres Einflusses auf die Probenahme. Sie wenden die Modellierung in Feldversuchen an mit BTX kontaminierten Standorten an. Dabei konnten starke Einflüsse dieser Kriterien auf die Analyseergebnisse festgestellt werden. Exakte quantitative Ergebnisse konnten durch Beprobungen an typischen Beobachtungsmeßstellen nicht erhalten werden.

R. W. Puls und R. M. Powell (1992) untersuchen den Einfluß der Probenahmetechnik auf Ergebnisse von Metallanalysen. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Arsenkonzentrationen in Abhängigkeit von Filtration und Trübung der Wasserproben.

Brunnen Nr.	Arsengehalt (µg/l)				Trübung (NTU)
	0,1 µm	0,45 µm	5 µm	unfiltriert	
101		51		107	97
101	68	71	71	68	9,5
103		85		177	96
103	202	230	232	241	4,0

Während die Autoren bei Anwendung geringer Förderleistungen (0,2 l/min) und Trübungen von kleiner als 10 NTU keine Unterschiede in den Metallgehalten filtrierter und unfiltrierter Proben feststellten, waren die Unterschiede bei hoher Förderleistung und dadurch verursachter Turbulenz und Trübung (>90 NTU) signifikant. Dies bedeutet, daß an den Trübstoffen festsetzende Metalle bei zu hoher Förderleistung weggerissen werden können. Als Ergebnis stellen die Autoren fest, daß unfiltrierte Proben repräsentative Metallanalysenwerte ergeben, sofern niedrige Pumpraten sowie schonendes Vorgehen beim Abpump- und Probenahmevorgang eingehalten werden.

P. M. Kearl, N. E. Korte und T. A. Cronk (1992) untersuchen ebenfalls den Einfluß verschiedener Abpumpraten auf die Erfassung von Kolloiden, die an Aquifermaterial sorbiert sind. Solche Kolloide können Transportmedien für adsorbierbare Kontaminanten darstellen und damit die Analysenwerte beeinflussen. Die Autoren beobachteten mit einer Kamera das Einbringen des Probenahmegerätes in den Filterbereich der Meßstellen und stellten dabei massive Turbulenzen sowie kolloiddisperse Bewegungen beim Einbringen fest. Erst nach 24 Stunden waren die ursprünglichen Gegebenheiten wieder eingestellt. Bei einer Förderleistung von 100 ml/min konnte jetzt ohne vorheriges Abpumpen eine repräsentative Probe entnommen werden. Eine Vermischung des darüberstehenden stagnierenden Wassers mit dem Wasser im durchströmten Filterbereich erfolgte nicht. Die Autoren stellen die Vorteile von fest installierten Pumpen im Filterbereich und die Zeitersparnis durch den Wegfall oder die Reduzierung der Abpumpzeit dar. Allerdings müssen diese Beobachtungen durch umfassende chemische Untersuchungen abgesichert werden.

Über die Beobachtung, daß natürlich erhaltenes kolloidales Material für den Transport hydrophober Kontaminanten verantwortlich sein kann, berichten auch R. W. Puls und M. J. Barcelona (1989), J. T. Baker, P. D. Capel, S. J. Eisenreich (1986), Means und Wijayaratne (1982). C. W. Carter und I. H. Suffet stellen 1982 fest, daß ein signifikanter Teil von Kontaminationen an DDT kolloidal gebunden ist.

Alternativ zur allgemeinen Empfehlung einer Förderleistung von 100 ml/min bei der Probenahme geben R. W. Puls und M. J. Barcelona 1989 folgende Abschätzung für die Ermittlung der geeigneten Förderleistung an:

$$\text{Förderleistung} \sim \text{Grundwasserflußrate} \times 2 \times \text{Filterhöhe} \times \text{Brunnenradius} \times 10 .$$

W. Kritznier beschreibt 1992 das Erfordernis, den Fehlereinfluß aus Standwasser und Beimischung aus benachbarten Schichten zu ermitteln und den Abpumpvorgang durch Berechnungen zu optimieren. Der Autor zeigt den typischen Zusammenhang zwischen Beimischung und Abpumprate in Abhängigkeit von

- Durchmesser Verhältnis zwischen Bohrloch und Pegel sowie
- Längenverhältnis zwischen vorgesehenem Beobachtungshorizont und Filterlänge auf.

Die Unterschiede der Entnahme von Pumpproben aus Meßstellen oder Brunnen stellen B. Toussaint (1989) und F. Valentin (1987) dar. Bei einer Beprobung kontaminierter Standorte muß nach B. Toussaint beachtet werden, daß das Wasser aus kontinuierlich fördernden Brunnen aus der gesamten Mächtigkeit des Grundwasserraumes stammt, während sich der Zustrombereich bei Meßstellen, die nur im Zuge der Probenahme abgepumpt werden, häufig auf den unmittelbaren Filterbereich reduziert. Dies kann zu qualitativen und quantitativen Unterschieden von Analyseergebnissen führen.

B. Barczewski und P. Marschall (1990) führen experimentelle Untersuchungen zu Strömungs- und Transportvorgängen bei der Probenahme an einer im Maßstab 1:1 nachgebildeten Grundwassermeßstelle durch. Untersucht wurden die Mischungseffekte im Filterrohr in Abhängigkeit von der Art des Probenahmegeräts, von der Tiefenlage der Probenahme und von der Pumprate. Die Fördermenge, die zum Erreichen einer durchflußgewichteten Konzentration notwendig war, betrug bei keinem der Experimente mehr als 2 Rohrvolumina.

Mit steigender Filterrohrlänge und steigender Pumprate, sowie abnehmendem Durchmesser des Meßstellenrohres hing die gemessene Konzentration der Mischprobe zunehmend vom Entnahmeort und der Pumprate ab. Da bei den Untersuchungen der Einfluß des Grundwassers aus der Umgebung der Meßstelle vernachlässigt wurde, empfehlen die Autoren die zusätzliche kontinuierliche Messung von Leitparametern. Sie halten es darüber hinaus für notwendig, ein Mindestentnahmevolumen vorzuschreiben. Die Experimente bezogen sich jedoch nur auf die hydraulischen Aspekte der Probenahme, Veränderungen der Probe durch veränderte Druckverhältnisse (z.B. Ausgasung gelöster Gase) oder durch chemische Reaktionen wurden nicht berücksichtigt.

V. Kaleris (1992) untersucht mit Hilfe eines numerischen Modells die Randbedingungen, unter denen vertikale Strömungen in Grundwassermeßstellen die Schadstoffkonzentration im abgepumpten Wasser beeinflussen können. Die größten Fehler bei der Bestimmung der durchflußgewichteten Konzentration traten bei der Beprobung von Meßstellen auf, die sich in einem Grundwasserleiter mit hoher Durchlässigkeit befinden, einen kleinen Durchmesser (z.B. 2 Zoll) und eine lange Filterstrecke (>10 m) haben sowie bei einer unterschiedlichen Verteilung der Schadstoffkonzentration. Die Beprobung mit kleinen Pumpratzen stellt eine Möglichkeit dar, die Fehler zu reduzieren.

B. Barczewski, J. Grimm-Strele und G. Bisch (1993) überprüfen im Rahmen einer Pilotstudie die Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen auf ihre Eignung zur Entnahme einer repräsentativen Wasserprobe. Die Möglichkeiten dazu werden beschrieben und diskutiert, Ergebnisse werden vorgestellt. Bei Nicht-Eignung von Meßstellen lagen die Gründe meist in natürlichen Vertikalströmungen innerhalb der Meßstelle. Einfach zu kontrollierende Kriterien zur Feststellung des geeigneten Zeitpunkts für die Probenahme konnten nicht angegeben werden.

2.3 Vor-Ort-Messungen

2.3.1 Messungen, die den Abpump- und Probenahmeprovorgang begleiten

Bei einer Beprobung von Grundwasser-Beobachtungsmeßstellen ist die Meßstellentiefe sowie die Lage des Wasserspiegels vor, während und nach dem Abpumpvorgang zu messen. Das beim Abpumpen und bei der Probenahme entnommene Volumen, der Förderstrom sowie die Entnahme- und Meßstellentiefe sind anzugeben. Bei der Beprobung von Quellen muß die Quellschüttung angegeben werden.

Die Messungen Entnahmetiefe und Lage des Wasserspiegels müssen auf einen definierten Meßpunkt (i.d.R. die Rohroberkante) bezogen werden, der ebenfalls zu dokumentieren ist.

Die Lage des Wasserspiegels und die Meßstellentiefe werden mit dem Lichtlot gemessen. Bei sehr tiefen Meßstellen sind gegebenenfalls Lotgeräte einzusetzen. Die Ermittlung von Förderstrom oder Quellschüttung erfolgt mit Meßgefäß (z.B. 2 l Standzylinder oder 10 l-Eimer) und Stoppuhr.

2.3.2 Qualitative Untersuchungen bei der Probenahme

Die Parameter Farbe, Trübung, Geruch, gegebenenfalls Geschmack und Bodensatz müssen vor Ort qualitativ untersucht werden. Durch diese Untersuchungen können eventuell bereits Hinweise auf die Anwesenheit flüchtiger Verunreinigungen gewonnen werden.

Färbung: Die Stärke der Färbung (farblos, schwach, stark) wird angegeben.

Trübung: Die Stärke der Trübung (klar, schwach getrübt, stark getrübt, undurchsichtig) wird angegeben.

Geruch: Die Angabe erfolgt einerseits nach der Intensität (ohne, schwach, stark) und andererseits nach der Art des Geruches (erdig, aromatisch usw.) oder auch nach bekannten typischen Stoffen (z.B. Schwefelwasserstoff, Mineralöl).

2.3.3 Bestimmung der Temperatur

Die Temperatur einer Wasserprobe kann nur vor Ort gemessen werden. Dazu muß ein Meßgefäß verwendet werden, das vorher durch Durchleiten von Probe temperiert wurde. Die Einwirkung von Temperatureinflüssen (z.B. direkte Sonneneinstrahlung) ist während der Messung zu verhindern.

Häufig können jedoch Temperaturmessungen an geförderten Proben falsche Werte liefern. Dies ist z.B. der Fall, wenn Unterwasserpumpen die Temperatur der Probe durch Reibungswärme erhöhen oder wenn durch lange Schlauchleitungen und geringe Förderleistungen bedingt ein Temperaturengleich mit der Umgebung stattfindet.

In solchen Fällen muß die Temperatur mittels Temperaturloten in der Meßstelle selbst - und zwar in der Entnahmetiefe der Probe - gemessen werden.

Die gemessene Temperatur wird auf 0,1°C gerundet angegeben (DIN 38 404 Teil 4).

Es ist auch sinnvoll, die Temperatur der umgebenden Luft für eventuelle Fehlerabschätzungen und als Interpretationshilfe für Auswertungen zu messen. So konnte T. Dreher 1991 den in Abbildung 1 dargestellten Zusammenhang von gemessener CKW-Konzentration und Lufttemperatur feststellen. Eine unsachgemäße Probenahme verursachte in Abhängigkeit von der Lufttemperatur infolge von Ausgasungseffekten schwankende Gehalte an Trichlormethan.

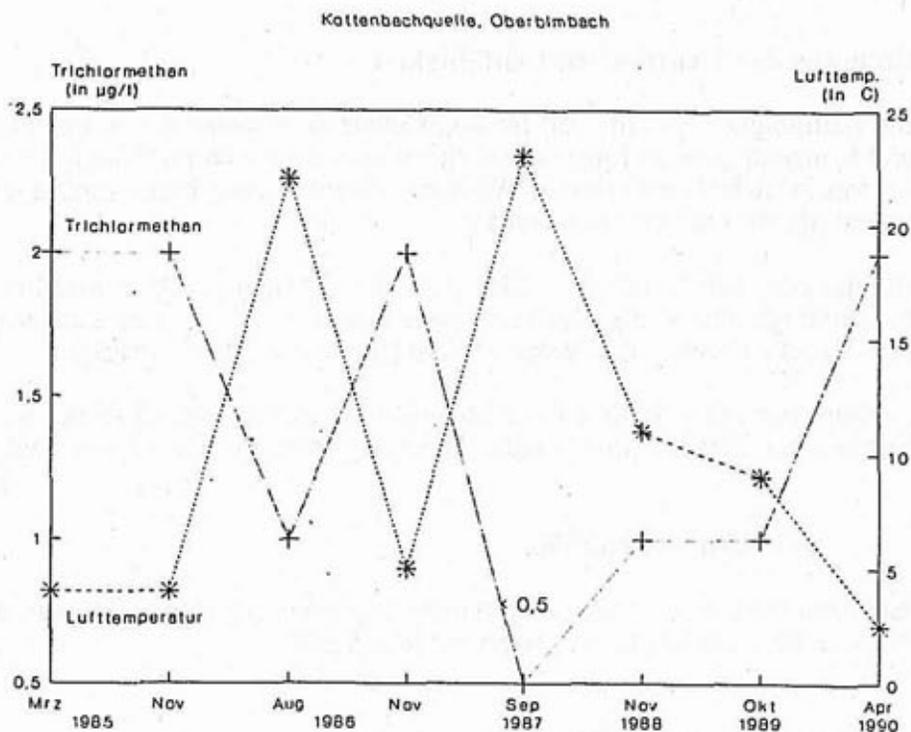


Abb. 1: Konzentration an Trichlormethan in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt und der Temperatur (nach T. Dreher, 1991).

2.3.4 Bestimmung des pH-Wertes

Auch der pH-Wert kann - aufgrund von möglichen chemischen und biologischen Vorgängen während des Probentransportes - nur vor Ort exakt gemessen werden. Die Bestimmung erfolgt mittels elektrometrischer Verfahren.

Eine Überprüfung bzw. Kalibrierung der pH-Elektrode mittels Kalibrierpuffer ist vor jedem Einsatztag bzw. bei extremen pH-Werten vor jeder Messung notwendig, weil Änderungen im Bereich von 0,1 pH-Einheiten leicht möglich sind. Die Kalibrierung sowie Handhabung und Aufbewahrung der Elektrode erfolgt nach den Angaben der Hersteller. Es ist regelmäßig zu überprüfen, ob die Kalibrierpuffer unverändert geblieben sind (Kalibrierpuffer werden häufig durch Pilzwachstum verändert). Die Meßgeräte verfügen in der Regel über eine Temperaturkompensation der Elektrodensteilheit. Jedoch ist darauf zu achten, daß der einzustellende Kalibrierwert entsprechend der Temperaturabhängigkeit der verwendeten Kalibrierpufferlösung zu korrigieren ist. Anhand der Änderung der Steilheit der Elektrode kann deren natürliche Alterung verfolgt werden.

Die Messung des pH-Wertes erfolgt direkt im Förderstrom der Probe nach DIN 38 404 Teil 5. Bei der pH-Messung handelt es sich um eine stromlose Spannungsmessung, daher darf bei Geräten älterer Bauart bei der Messung des pH-Wertes nicht gleichzeitig das Leitfähigkeitsmeßgerät angeschaltet sein, da dabei eine Prüfspannung zur Widerstandsmessung angelegt wird (DVWK Regel 128/1992). Sofern der pH-Wert z.B. bei CO₂-übersättigten Wässern durch die Förderung der Wasserproben beeinflusst werden kann, ist eine Messung mit einer Tiefen-sonde in der Meßstelle durchzuführen.

Der pH-Wert wird auf mindestens eine Stelle nach dem Komma angegeben. Gleichzeitig ist die Meßtemperatur bei der pH-Messung zu dokumentieren.

2.3.5 Bestimmung der Elektrischen Leitfähigkeit

Die Elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für den Gehalt an gelösten Ionen im Wasser. Da sie von der Art und Konzentration an Ionen sowie der Wassertemperatur abhängig ist und sich die Ionenkonzentration in nicht konservierten Wässern schnell ändern kann, muß die Elektrische Leitfähigkeit ebenfalls vor Ort bestimmt werden.

Moderne Leitfähigkeitsgeräte verfügen i.d.R. über eine Temperaturkompensation, die es ermöglicht, die Leitfähigkeit auf die Referenztemperatur von 25° C bezogen anzugeben. In diesen Fällen ist darauf zu achten, daß keine weitere Umrechnung mehr erfolgt.

Die Messung erfolgt nach den Angaben der Meßgerätehersteller. Das Ergebnis wird als Elektrische Leitfähigkeit bei 25°C in µS/cm oder mS/m angegeben (DIN 38 404 Teil 8). Hierbei entspricht

$$1 \text{ mS/m} = 10 \text{ µS/cm.}$$

Im Ergebnis ist anzugeben, ob die Temperaturkompensation durch Rechnung oder direkt durch Temperaturkorrektur über das Meßgerät vorgenommen wurde.

2.3.6 Bestimmung des Sauerstoffgehaltes

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes erfolgt entweder jodometrisch nach Winkler (nach DIN 38 408 G 21) oder mittels Sauerstoff-Sonde (DIN 38 408 G 22). Die Sonde muß vor jeder Messung nach den Angaben der Hersteller kalibriert werden.

Die Messung des Sauerstoffgehaltes muß bei einer konstanten und hinreichend großen Anströmung der Elektrode nach den Angaben der Hersteller erfolgen. Dabei ist zu vermeiden, daß durch Turbulenzen Sauerstoff ausgetragen bzw. bei Untersättigung der Wasserprobe an Sauerstoff durch Gleichgewichtseinstellung mit der Atmosphäre eingetragen wird.

Außerdem muß der Einfluß der Gasdiffusion durch Schlauchmaterialien, die zur Probenahme eingesetzt werden, berücksichtigt werden. Hierzu wird auf Kapitel 3.2.2. verwiesen. Gegebenenfalls muß der Sauerstoffgehalt mittels Tiefenelektrode direkt in der Meßstelle bestimmt werden.

S. Rose und A. Long (1988) stellen die Bedeutung der Sauerstoffbestimmung in Grundwasser heraus. Der Sauerstoffgehalt des Grundwassers beeinflußt dessen Redoxpotential, bestimmt die "Bindungsform" (Speziation) von Metallen sowie anorganischen und organischen Stickstoff- und Schwefelverbindungen, deren Stabilität und die Abbaubarkeit von organischen natürlichen oder künstlichen Stoffen. Beispielsweise erwähnen die Autoren die Stabilität von Alkyl- und Chlorbenzolen in anoxischen und die Abbaubarkeit in sauerstoffhaltigen Wässern. Umgekehrt ist Trichlorethen in sauerstoffhaltigen Wässern stabil und in anoxischen Wässern abbaubar. Die Autoren weisen weiterhin auf die Gegenwart von Sauerstoff auch in Tiefengrundwässern hin.

3 Probenahmegeräte und -materialien und ihr Einfluß auf die Analysenparameter

3.1 Probenahmegeräte

Die Repräsentativität einer Grundwasserprobe ist auch von der richtigen Wahl des Probenahmegerätes abhängig. Es gibt eine Vielzahl von Grundwasserentnahmegeräten, die jedoch nicht alle für die Gewinnung von Proben zur Untersuchung einer repräsentativen Wasserprobe geeignet sind. Im Rahmen dieser Studie werden nur Grundwasserentnahmegeräte behandelt, die nicht fest installiert sind. Sie dienen dazu, Grundwasserproben für physikalisch-chemische, isotopenchemische und mikrobiologische Untersuchungen zu gewinnen.

Für die Analyse der Grundwasserbeschaffenheitsparameter ist in der Regel ein geringes Probenvolumen ausreichend. Entscheidend ist, daß eine repräsentative Probe des Grundwasserleiters gewonnen wird. Dazu ist es notwendig, das im Brunnen/Pegel vorhandene Standwasser abzupumpen. Zu diesem Zweck können unter Umständen auch leistungsfähigere Pumpen parallel zu den Probenahmepumpen eingesetzt werden.

Lediglich für Sonderfälle, wie z. B. für die Untersuchung von ^{14}C -Gehalten oder für die Edelgasuntersuchung bei Altersbestimmungen werden größere Wassermengen als zu chemischen oder mikrobiologischen Analysen benötigt. Auch in diesen Fällen ist zur Wahrung der Repräsentativität der Proben eine Abstimmung des entnommenen Volumenstromes auf die Ergiebigkeit des Grundwasserleiters erforderlich.

Nach R. L. Johnson u. a. (1987) muß gewährleistet sein, daß:

- keine Sorption am oder Desorption vom Probenahmegerät stattfindet,
- das Probenahmegerät möglichst leicht und einfach zu transportieren ist,
- die Bedienung des Probenahmegerätes einfach ist,
- das Probenahmegerät auch im Gelände problemlos zu reinigen ist.

Außerdem ist es vorteilhaft, wenn die Probenahmegeräte an möglichst vielen verschiedenen Grundwassermeßstellen einsetzbar sind, die Anschaffungskosten günstig sind und verwendete Pumpen elektronisch steuerbar sind.

3.1.1 Schöpfgeräte

Schöpfgeräte für Wasserproben sind zuerst für die Entnahme von See- und Flußwasserproben gebaut und eingesetzt worden. Für diesen Zweck können sie ohne Einschränkung verwendet werden.

Für die Grundwasserbeprobung sind Schöpfgeräte im allgemeinen abzulehnen. Nur in Ausnahmefällen dürfen geschöpfte Proben entnommen werden. Solche Fälle sind:

- wenn gezielt nur das Standwasser untersucht werden soll,
- bei sehr geringer Wassersäule in einer Grundwassermeßstelle,
- bei sehr kleinem Durchmesser einer Grundwassermeßstelle, wenn kein anderes Entnahmeggerät einsetzbar ist,
- wenn bei sehr tiefen Grundwassermeßstellen oder Brunnen der Einsatz von Pumpen zu aufwendig ist,
- wenn andere Entnahmeggeräte eine Verfälschung der Grundwasserprobe bewirken würden (z. B. messinghaltiger Werkstoff bei der Quecksilberbestimmung, kontami-

niertes Schlauchmaterial bei der Bestimmung von Chlorkohlenwasserstoffen, bakteriologische Proben),

- wenn die Entnahmestelle gut durchströmt ist und nur Parameter bestimmt werden, die durch Schöpfen nicht verändert werden (z. B. Alkalien, Chlorid, Fluorid u. ä.),
- wenn Quellen beprobt werden sollen, die schwer zugänglich sind (z.B. auch Quelltöpfe).

Aus Schöpfproben können grundsätzlich keine gasförmigen Stoffe (z.B. Sauerstoff, freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff) bestimmt werden. Außerdem ist in der Regel damit zu rechnen, daß aus Grundwassermeßstellen durch Schöpfproben "abgestandenes Wasser" entnommen wird, das für den Grundwasserleiter nicht mehr repräsentativ ist. Auf solche Meßstellen sollte verzichtet werden, evtl. müssen geeignete Ersatzmeßstellen beprobt werden oder es muß ein Meßstellenneubau in Erwägung gezogen werden.

Als Geräte für Schöpfproben kommen in Frage:

- Schöpfhülsen,
- Schöpfgeräte mit Fallgewichtsverschluß,
- Schöpfgeräte mit Fernsteuerungsverschluß.

Eine genauere Beschreibung einzelner Schöpfgeräte und einzelner Typen der im folgenden beschriebenen Pumpen befindet sich im DVWK-Schriften Band 84, der als wesentliche Grundlage für das Kapitel 3.1 diene.

3.1.2 Saugpumpen

Saugpumpen werden mit Ausnahme des Tiefsaugers an der Erdoberfläche angesetzt und können deshalb höchstens gegen den äußeren Luftdruck Wasser ansaugen. Die in der Praxis größte Tiefenlage des Wasserspiegels, aus der Wasser mit Motorsaugpumpen angesaugt werden kann, beträgt ca. 9,5 m.

Beim Ansaugen von Grundwasser wird ein Unterdruck erzeugt, der das Ausgasen der gelösten gasförmigen Stoffe wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und z. T. Ammoniak sowie LHKW aus dem Wasser bewirkt. Dadurch ist eine quantitative Bestimmung dieser Gase nicht mehr möglich.

3.1.2.1 Kolbenprober

Der Kolbenprober ist ein einfaches, handbetätigtes Gerät, das mit wenigen Mitteln selbst zusammenzusetzen ist. Dazu werden ein Hubkolben mit Zylinder aus Glas oder Kunststoff, ein T-Stück aus Kunststoff und zwei Schlauchventile, ebenfalls aus Kunststoff sowie dazu passende Schläuche benötigt.

Mit dem Kolbenprober sind nur sehr bescheidene Förderleistungen zu erzielen. Außerdem ist diese Förderleistung diskontinuierlich. Sie liegt je nach Tiefenlage des Wasserspiegels zwischen 0,05 und 0,5 l/min. Bei größerer Tiefenlage als 4 m ist der Einsatz nicht mehr sinnvoll.

Der Kolbenprober wird nur dann eingesetzt, wenn alle anderen Probenahmegeräte versagen, z.B.:

- bei sehr engen Rohrdurchmessern,
- bei sehr geringem Zufluß,
- zur Entleerung von Saugkerzen für die chemische Untersuchung von Haftwasser der ungesättigten Zone.

Kolbenprober können leicht mit Desinfektionsmitteln keimfrei gemacht werden. Die Entnahme von Sterilproben ist damit aus jeder beliebigen Tiefe möglich, wenn autoklavierte Silikon-schläuche verwendet werden, der Flurabstand nicht wesentlich über 4 m liegt, und wenn der Einfluß der verwendeten Desinfektionsmittel auf die Proben berücksichtigt wird.

3.1.2.2 Motorsaugpumpen

Diese vielfältige Pumpenart ist in den verschiedensten Leistungsstufen erhältlich, der Antrieb erfolgt entweder elektrisch oder durch Verbrennungsmotor, der Einsatz erfolgt entweder durch ortsfesten Einbau oder durch transportable Pumpen. Für die Grundwasserbeprobung kommen nur leichte tragbare Pumpen mit Zweitaktmotoren in Frage. Es sind relativ robuste Kreiselpumpen mit Förderleistungen bis 1 l/s.

Motorsaugpumpen werden vorzugsweise zum Abpumpen des Standwassers in Grundwasserbeobachtungsrohren eingesetzt, aber auch bei schwer zugänglichen Quellaustritten und bei Brunnen, die keine eingebauten Pumpen aufweisen oder keinen Zapfhahn am Steigrohr besitzen. Viele Pumpen haben 1"-Schraubanschlüsse sowohl am Ansaug- als auch am Austrittsstutzen. Manche Modelle weisen auch 1 1/4"- oder Bajonett-Stutzen auf. Ein Ablassschraubstopfen zum Entleeren und Abtrocknen des Pumpengehäuses ist von Vorteil. Die maximale Förderhöhe von Motorsaugpumpen beträgt 8 m. Zur fachgerechten Grundwasserbeprobung mit Motorsaugpumpen sind folgende Punkte zu beachten:

- Kreiselpumpen vor dem Anwerfen mit Wasser füllen, da die Pumpen in der Regel nicht selbstansaugend sind.
- Vor dem Einlassen des Entnahmeschlauches Pumpensystem entlüften durch den Kreislauf: Wassereimer - Entnahmeschlauch - Pumpe - Auslaufschlauch - Wassereimer.
- Bei mittlerer Umdrehungszahl Auslaufhahn schließen und Entnahmeschlauch rasch in das Entnahmerohr einführen.
- Motorumdrehungszahl erhöhen und Auslaufhahn öffnen.
- Durch Regeln der Motorumdrehungszahl und Stellung des Auslaufhahns ist die Förderleistung der Ergiebigkeit der Entnahmestelle anzupassen.
- Bei trübem Wasser soll zur Erzielung von möglichst klarem Untersuchungswasser ein konstanter Förderstrom eingehalten werden.
- Jede Pumpe erzeugt eine Temperaturerhöhung des geförderten Wassers, die umso stärker ist, je mehr der Auslauf gedrosselt wird.

3.1.2.3 Tiefsauger

Tiefsauger sind Probenahmegeräte, die nach dem Wasserstrahlpumpen-Prinzip arbeiten. Das Kernstück ist die Saugdüse, die in das Probenahmerohr an zwei Schläuchen oder an einem Doppelschlauch eingelassen wird. Mit einer starken Motorpumpe wird zunächst Grundwasser durch einen Schlauch nach unten zur Düse gepumpt. Das Wasser aus der Düse nimmt Grundwasser mit nach oben. Zuerst wird alles oben angekommene Wasser wieder durch die Pumpe nach unten gedrückt, bis das Kreislaufsystem nahezu frei von Luft ist. Allmählich wird vom aufsteigenden Wasser ein Teilstrom zur Probenahme abgezweigt. Dies darf aber erst beginnen, wenn das zuerst eingesetzte Fremdwasser vollständig beseitigt worden ist, damit eine repräsentative Probe gewonnen wird. Die Leitfähigkeitskontrolle leistet dazu beste Hilfe.

Die Tiefsauger werden bevorzugt dort eingesetzt, wo größere Abstiche ein Absaugen aus engen Rohren nicht mehr erlauben. Problematisch bei Tiefsaugern sind: Schwierige Handhabung für ungeübtes Bedienungspersonal, Empfindlichkeit der Pumpensysteme gegen Verschmutzungen, Verwendung von Schlauchpaaren.

3.1.3 Tauchpumpen

Tauchpumpen werden bis unter den Grundwasserspiegel abgesenkt und ausschließlich elektrisch betrieben. Die Unterteilung erfolgt nach der Betriebsart und Größe.

Mit den Tauchpumpen kann auch Wasser aus Grundwasseraufschlüssen gefördert werden, die einen so großen Abstich (etwa ab 25 m) aufweisen, daß Saugpumpen versagen würden.

Es ist zweckmäßig, bei der Anschaffung solcher Pumpen eine von der Standardausführung von 50 m abweichende erforderliche Kabellänge gleich anzugeben, da eine spätere Kabelverbindungsstelle immer eine Gefahrenquelle darstellt.

Die gasförmigen Inhaltsstoffe des geförderten Wassers entgasen bei der Verwendung von Tauchpumpen nicht, da das Wasser bis zum Auslauf stets unter höherem als dem Atmosphärendruck steht. Lediglich bei CO₂-gesättigten Sauerlingen muß mit geringen Gasverlusten gerechnet werden.

3.1.3.1 Tauchschwingkolbenpumpen

Diese Pumpenart umfaßt kleinere Geräte geringer Förderleistung. Wegen des geringen Gewichts können solche Pumpen von einer Person bedient werden. Die Abmessungen erlauben ein Einlassen in enge Rohre. Auf dem europäischen Markt werden die Pumpen für einen Anschluß an 220 Volt Wechselstrom angeboten. Für den geringen Leistungsbedarf kann zum Betrieb der Pumpen außer dem Netzanschluß auch ein Wechselstromerzeuger dienen. Die benötigte Wechselspannung kann auch über einen Wandler erhalten werden, der z. B. von einer Autobatterie betrieben wird.

Tauchschwingkolbenpumpen enthalten als Kernstück einen durchbohrten Stahlzylinder. Im Pumpenmantel befinden sich eine oder zwei Wicklungen, in denen durch eine Diodenschaltung ein magnetisches Wechselfeld erzeugt wird. Mit der Frequenz der Wechselspannung schwingt der Stahlkolben auf und nieder und fördert über zwei kleine Ventile Wasser nach oben.

Die Tauchschwingkolbenpumpen eignen sich hervorragend zu Redoxmessungen. Die Förderrate ist gerade richtig für den Durchfluß von Meßzellen.

Auch beim Dauerbetrieb haben sich die Tauchschwingkolbenpumpen bewährt, wenn z. B. bei Markierungsversuchen der exakte Durchgang eines Markierungsmittels mit Registriergeräten aufgezeichnet werden mußte.

Ferner kommen Tauchschwingkolbenpumpen bei Schadensfällen mit Mineralöl oder Lösungsmitteln zum Einsatz, um die Schadstoffphasen abzupumpen. Im letzteren Fall muß ein Verlängerungsschlauch mit einem Ansaugfilter in die Lösungsmittelphase eintauchen, weil sonst der Kabelwerkstoff aufgelöst würde.

Beprobungen für bakteriologische Untersuchungen können ebenfalls gut mit diesen Pumpen durchgeführt werden. Dazu sollte die Pumpe vor dem Einsatz mit 70 %igem Alkohol einige Minuten durchgespült werden.

3.1.3.2 Kleinst-Tauchmotorpumpen

Diese preiswerten Pumpen sind im Prinzip Kreiselpumpen, die ursprünglich ausschließlich für den Campingbedarf entwickelt wurden. Daher wurden sie oft "Campingpumpen" genannt (Käss, 1988). Sie werden mit Gleichstrom 12 V oder 24 V betrieben, wobei die Polung keine Rolle spielt. Wegen ihres geringen Gewichtes und wegen der einfachen Anschlußmöglichkeit an die Batterie im Kraftwagen oder an einen tragbaren Motorrad-Akku sind diese Pumpen bei den Probennehmern für Grundwasser sehr beliebt.

Vor allem bei Meßstellen mit geringem Flurabstand und bei engen Rohrdurchmessern haben sich diese Pumpen sehr gut bewährt. Bei größeren Flurabständen müssen Pumpenkombinationen durch Zusammenbau von mehreren Einzelpumpen oder mehrere Pumpen übereinander eingelassen werden.

Beim Betrieb der Kleinst-Tauchmotorpumpen mit den ungefährlichen Gleichspannungen 12 V oder 24 V ist zu bedenken, daß bei längeren Kabeln mit einem erheblichen Spannungsabfall zu rechnen ist. Daher sollten in diesen Fällen Kabel mit größerem Leiterquerschnitt verwendet werden. Eine geringe Überspannung kann ebenfalls Abhilfe schaffen.

Vorgeschaltete Vliesfilter sind vor jeder Probenahme zu tauschen.

3.1.3.3 Tauchmotorpumpen

Tauchmotorpumpen werden eigentlich zur Festinstallation in Wasserversorgungsanlagen hergestellt. Grundsätzlich bestehen sie aus zwei Teilen. Im unteren Teil befindet sich der Motor, im oberen die Pumpenstufen. Die Pumpenhersteller bauen in den verschiedensten Kombinationen Motorgrößen und Pumpenstufen zusammen, so daß für jede Anwendung eine passende Pumpe nach Durchmesser, Förderhöhe und Förderleistung verfügbar ist. Die Motoren sind Drehstrommotoren, die im Wasser mit Inhibitorzusätzen laufen.

Sollen die Pumpen mit 2-Phasen Wechselstrom betrieben werden, so kann die Pumpe bei der Anschaffung im Herstellerwerk entsprechend umgerüstet werden. Eine andere Möglichkeit, Drehstrommotoren mit 2-Phasen Wechselstrom zu betreiben, bietet die Zwischenschaltung von verlustarmen Frequenzumrichtern. Mit diesen Geräten können auch Anpassungen an andere Frequenzen vorgenommen werden. Die volle Pumpenleistung wird allerdings mit 2-Phasen Wechselstrombetrieb nicht erreicht.

Für die Grundwasserbeprobung kommen nur die kleinsten Modelle in Betracht. Oft erscheint es zweckmäßig, zwei oder drei Pumpenstufen zu entfernen. Die Pumpe ist dann in der Handhabung kürzer und weniger kopflastig. Tauchmotorpumpen sind bedeutend schwerer als die zuvor beschriebenen Entnahmegerate. Sie sind von einer einzelnen Person nur unter großer Mühe im Gelände zu handhaben.

Falls kein Netzanschluß zum Betrieb verfügbar ist, kann ein Stromerzeuger (Aggregat) den benötigten Strom liefern. Allerdings sollte die Leistung des Stromerzeugers mindestens den doppelten Betrag der Pumpenleistung aufweisen, damit der Einschaltstromstoß überwunden werden kann. Die kleinsten Pumpenmotoren haben eine Dauerleistungsaufnahme von 370 Watt. Der dazugehörige Stromerzeuger sollte also mindestens 1 kW abgeben. Um beim Pumpenausbau nicht die gesamte Wassersäule im Pumpensystem heben zu müssen, ist es ratsam, das Rückschlagventil aus den Pumpen zu entfernen.

3.1.4 Hubkolbenpumpe

Sie werden vorwiegend zur Erdölförderung im Dauerbetrieb eingesetzt. Da sie auch in Rohre mit einem Durchmesser von 50 mm und weniger einlaßbar sind, können sie auch zur Gewinnung von Grundwasserproben bei größeren Flurabständen Verwendung finden (Schenk, 1983).

Der Antrieb des Kolbenhubs von etwa 40 cm erfolgt durch einen 2 kW-Elektro- oder Benzinmotor über ein Seil, das innerhalb der Förderleitung auf- und abbewegt wird. Wegen der Seil- und Schlauchdehnung ist ein Einlassen einer Seil-Schlauch-Kombination nur bis etwa 50 m sinnvoll. Wenn jedoch verschraubte Steigrohre (Tübbinge) und festes Gestänge eingebaut werden, so kann aus fast jeder beliebigen Tiefenlage gefördert werden. Aus 30 m Wasserspiegeltiefe können etwa 0,25 l/s Förderung erzielt werden. Die Hubkolbenpumpe ist wenig stör anfällig. Die Verschleißteile sind ohne besonderen Aufwand zu ersetzen.

3.1.5 Impulspumpen

Diese Pumpen werden mit Preßluft betrieben. Dabei kommt das geförderte Wasser mit der Preßluft nicht in Berührung. Die Preßluft dient lediglich zur Energiezufuhr. Bei geringen Förderhöhen kann die Preßluftversorgung aus Stahlflaschen geschehen, bei größeren Wassertiefen und bei der Beprobung einer größeren Anzahl von Meßstellen ist ein Kompressor erforderlich. Zum Einsatz werden zwei Personen benötigt.

3.1.6 Eignung von Probenahmegeräten zur Grundwasserentnahme

Tabelle 4 zeigt die Verwendungsfähigkeit von Probenahmegeräten zur Grundwasserentnahme. Eine aktualisierte Zusammenstellung der in der "Anleitung zur Probenahme von Grund-, Roh- und Trinkwasser" des Ministeriums für Umwelt Baden-Württemberg, 1989 empfohlenen Probenahmpumpen ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 4: Eignung von Probenahmegeräten zur Grundwasserentnahme.

Entnahmegerät	Entnahmetiefe [m]	Verwendungsfähigkeit zur Grundwasserbeprobung
Schöpfgeräte	alle Tiefen	nur in Sonderfällen geeignet
Saugpumpen		
Kolbenprober	0 - 4	ungeeignet
Motorsaugpumpen	0 - 9	geeignet
Tiefsauger	0 - 70	komplizierte Handhabung, in Sonderfällen geeignet
Tauchpumpen		
Tauchschwingkolbenpumpen	0 - 30	für Sonderfälle und Elektrodenmessungen geeignet
Kleinst-Tauchmotorpumpen	0 - 70	geeignet
Tauchmotorpumpen	alle Tiefen	geeignet
Hubkolbenpumpen	alle Tiefen	geeignet, aber sehr aufwendig (fast Festinstallation)
Impulspumpen	0 - 100	geeignet, aber sehr aufwendig

Tabelle 5: Empfehlungen zur Auswahl von Probenahmepumpen des Ministeriums für Umwelt Baden-Württemberg 1989.

Durchmesser der Meßstelle	Förderhöhe [m]	Förderstrom [l/s]	Geeignete Pumpe	Vorteile	Nachteile	Bemerkungen
≥ 2"	0 - 9	2	Saugpumpe (Benzinmotor)	robust, leicht transportabel, hohe Leistung	Gefahr der Verunreinigung durch Benzin, Öl	nur zum Abpumpen von Standwasser geeignet
≥ 2"	0 - 9	1	Saugpumpe (Elektromotor)	robust, billig	Generator erforderlich	nur zum Abpumpen von Standwasser geeignet
≥ 2"	0 - 6	>0,1	Kleinst-Tauchmotorpumpe	leicht, sehr billig	geringe Förderhöhe (evtl. in Reihe schalten), Material nur PVC, empfindlich gegen Schwebstoffe und Sand	durch Turbulenz (geringe) Entgasung möglich
≥ 2"	0 - 50	0,01	Tauchschwingkolbenpumpe (Elektroantrieb)	leicht, robust	geringe Entgasung, empfindlich gegen Schwebstoffe und Sand	
≥ 2"	> 100	0,1	Membranpumpe (gasbetrieben)	robust, keine Entgasung, verschiedene Materialien (Teflon, Edelstahl), relativ hoher Förderstrom	Druckluftversorgung (Flasche oder Kompressor) erforderlich, empfindlich gegen Schwebstoffe und Sand	falls Silikon oder Gummimembran Gefahr der Verschleppung von Verunreinigungen
≥ 2"	>100	0,02	Tauchkolbenpumpe (gasbetrieben)	leicht, verschiedene Materialien	Druckluftversorgung (Flasche oder Kompressor) erforderlich, empfindlich gegen Schwebstoffe und Sand	
> 2"	alle Tiefen	ab 0,01	Tauchmotorpumpe	robust, sowohl kleiner als auch größerer Förderstrom, auch elektronisch steuerbar, verschiedene Materialien	Generator erforderlich,	durch Turbulenz Entgasung möglich

3.2 Materialien

3.2.1 Materialeinflüsse bei Probenahmegeräten

Die in der Literatur vorhandenen Hinweise zur Beeinflussung von Beschaffenheitsparametern durch die bei der Probenahme verwendeten Pumpen beziehen sich vor allem auf die Problematik der Laufrad- bzw. Flügelradmaterialien.

Ein zu Vergleichszwecken durchgeführter Versuch mit Pumpen, die mit Laufrädern aus Kunststoff und Edelstahl ausgestattet waren, an einem mit PCB's kontaminierten Grundwasser ergab, daß die Kunststofflaufräder PCB's aus dem Wasser sorbiert haben. Damit besteht durch die absorbierte Kontamination die Gefahr einer Verschleppung bei wechselnden Einsatzorten (Senor, A.M., Brannaka, L.K., 1981). Auch für andere organische Verbindungen (nicht näher spezifiziert) wurden signifikante Verfälschungen in Proben festgestellt, die ursächlich auf die Adsorption an die Laufräder aus Kunststoffmaterialien zurückgeführt werden konnten (Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Miller, R.A., 1984).

Nach Schredelseker (1986) waren Kunststoffmaterialien (keine genaue Materialaufschlüsselung) im Innern einer Pumpe verantwortlich für die Verkeimung von gefördertem Trinkwasser. Das Wasser wies eine erhöhte Keimzahl sowie Escherichia coli und coliforme Keime auf. Eine das Wachstum der Organismen fördernde Verunreinigung wurde wahrscheinlich bereits beim Zusammenbau der Pumpe mit eingeschleppt.

Für metallische Pumpenmaterialien steht mehr die Beeinflussung von Proben durch die Abgabe von Produktbestandteilen im Vordergrund. So konnten für eine Erhöhung der Blei- und Cadmiumgehalte in einer Wasserprobe um 133 bzw. 83 % eindeutig die Metallteile der Kreiselpumpe verantwortlich gemacht werden (Houghton, R.L., Berger, M.E. 1984). Um die

von einer Kleinsttauchmotorpumpe aus Metall ausgehende Kontamination während der Betriebsphase zu ermitteln, wurde ein Kreislaufversuch mit 2,8 l tridestilliertem Wasser durchgeführt. Innerhalb von 15 Stunden wurde das Wasser mit einer Geschwindigkeit von 300 ml/min umgewälzt. In zeitlich unregelmäßigen Abständen wurden Proben gezogen und auf Zink, Kupfer und Blei untersucht. Bereits in der ersten Minute wurden von der Pumpe 33 µg Zink, 22 µg Kupfer und 90 µg Blei an das Wasser abgegeben. Der Übergang der Metalle in das Wasser nahm zwar mit der Zeit ab, aber auch nach 15 Stunden wurde keine konstante Abgaberate erreicht (Kull, T.P. 1984).

Kühlmittel und Öle als Pumpenfüllung können ebenfalls eine Kontaminationsquelle für Wasserproben darstellen. In den USA wurde im Zeitraum von 1982 bis 1985 mehrfach beobachtet, daß Privatbrunnen mit PCB's und Ölen verunreinigt waren. Die Ursache waren Undichtigkeiten bei Tauchpumpen verschiedener Hersteller (Schecter, A. 1987). Bei Pumpen benutzte Schmierstoffe bewirken in Wasserproben erhöhte Barium, Cadmium- und Strontiumgehalte (Houghton, R.L., Berger, M.E. 1984).

Ein Hinweis auf einen materialbezogenen Effekt von Schöpfgeräten liegt für einen PVC-Schöpfer vor. Das fabrikneue Gerät hat in einem Elutionsversuch mehrere organische Verbindungen im mg/l-Bereich (Cyclohexanon, Methylethylketon, Tetrahydrofuran) aus Produktions- und Klebstoffbestandteilen an das Elutionsmittel Wasser abgegeben (Sosebee, J.B. u.a. 1983).

Inwieweit Packerelemente für die Abtrennung von bestimmten Brunnenbereichen bei der Probenahme die Wasserqualität beeinflussen können, war Gegenstand eines Tests unter extremen Randbedingungen. In einem Autoklaven wurde das Packerelement (Material Ethylen-Propylen- Dien- Elastomer EPDM) 48 Stunden lang in Brunnenwasser bei einer Temperatur von 110 °C belassen und einem Druck von 200 bar, was einer Probenahme in etwa 2200 m Tiefe entsprechen würde. Die Ergebnisse zeigen, daß erhebliche Mengen an Stoffen aus den Packerelementen bei diesen Randbedingungen in Lösung gehen konnten. Davon betroffen waren vor allem die DOC- und TOC- Werte sowie die Eisen- und Zinkkonzentrationen des Wassers (Rump, H.H., Pogoda, P. 1985).

In der Literatur bisher weitgehend unbeachtet ist die Tatsache, daß durch Halteseile, Haltegestänge und Kabelzuführungen zu den Probenahmegeräten ebenfalls Kontaminationen und Verfälschungen der ursprünglichen Grundwasserbeschaffenheit bewirkt werden können.

Zusammenfassend ist deshalb festzustellen, daß für die Probenahme von Wässern, die schwerpunktmäßig auf organische Wasserinhaltsstoffe untersucht werden sollen, Edelstahl das beste Pumpenmaterial (vor allem Pumpenmantel, Lauf- und Flügelräder) ist, wohingegen Teflon das beste Pumpenmaterial für Wasserproben, die auf anorganische Inhaltsstoffe untersucht werden sollen, ist.

Außerdem sind alle mit dem Grundwasser oder der Meßstelle in Berührung kommenden Teile nach der Probenahme gründlich mit Wasser zu reinigen, insbesondere bei der Probenahme von kontaminierten Wässern.

Pumpen, die Kühlmittel und Öle enthalten, sind nur zur Probenahme und zum Abpumpen von Meßstellen zu verwenden, wenn vorher geprüft wurde, ob diese Stoffe nicht durch Undichtigkeiten in das Wasser entweichen können. Auch Schmierstoffe an Pumpenteilen, die mit dem Wasser in Kontakt kommen könnten, sind vor dem Einsatz restlos zu entfernen.

3.2.2 Schlauchmaterialien

Neben der richtigen Wahl des Probenahmegerätes ist die Repräsentativität einer Grundwasserprobe weiterhin von der Materialauswahl der Förderschläuche oder -gestänge abhängig. In Tabelle 6 werden Materialien aufgeführt, die in der Praxis häufig eingesetzt werden.

Tabelle 6: Chemische Bezeichnungen verschiedener Schlauchmaterialien

Materialbezeichnung	Chemische Bezeichnung
Kautschuk-Gummi	Polyisopren
Perbunan	Synth. Nitrilkautschuktypen (Butadien-Acrylnitril-Copolymerisate)
Polystyrol	
Polyethylen	
Polypropylen	
Silicon	Polydimethylsiloxan
Teflon-FEP	Tetrafluorethylenperfluorpropylen
Teflon-PTFE	Polytetrafluorethylen
Tygon	Polyvinylacetat-Derivat
Viton	Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymerisat
PVC	Polyvinylchlorid

Die nachfolgend diskutierten Einflüsse von Schlauchmaterialien auf Untersuchungsergebnisse sind zu berücksichtigen.

3.2.2.1 Kontamination von Proben durch Additive aus den Kunststoffmaterialien

Mit Ausnahme von Teflon enthalten Schlauchmaterialien eine große Bandbreite an Additiven. So können Weichmacher 15 - 50 % des gesamten Gewichtes flexibler Schläuche darstellen. Aus der Gruppe der Weichmacher werden bei der Bestimmung von Spurenstoffen in Umweltproben häufig Phthalsäureester (insbesondere Bis-(2-ethylhexyl)phthalat, Dibutylphthalat, Diethylphthalat, Butylbenzylphthalat, Dioctylphthalat) nachgewiesen, die aus den verwendeten Schlauchmaterialien stammen. Als weitere Additive werden den Schläuchen u.a. Stabilisatoren, metallhaltige Pigmente, Gleitmittel, Füllstoffe sowie antistatische Ausrüstungsstoffe zugesetzt, dabei ändern sich die Rezepturen der Schlauchhersteller häufig. Nach Verwendung metallkontaminierter Siliconschläuche wurden 2-5 fach erhöhte Konzentrationen an Eisen und Zink festgestellt, die auf Kontamination der Proben aus den Siliconschläuchen zurückgeführt werden konnten (Barcelona, M. J., Gibb, J. P., Helfrich, J. A., Garske, E. E., 1985).

3.2.2.2 Einflüsse durch Wachstum von Mikroorganismen

Kontaminationen von Proben können weiterhin durch mikrobiellen Bewuchs von Schläuchen verursacht werden. So konnte unter anderem ein mikrobieller Abbau von Weichmachern in Schläuchen nachgewiesen werden (Barcelona, M. J., Gibb, J. P., Helfrich, J. A., Garske, E. E., 1985). In Laborversuchen wurden verschiedene Schläuche über einen Zeitraum von 27 Wochen mit Trinkwasser durchströmt. Dabei wiesen die Wässer - ausgenommen das aus PTFE-Schlauch - deutliches Mikroorganismenwachstum auf (Schoenen, D., Wehse, A., 1988). Als Nährstoffquelle können ebenfalls Additive der Kunststoffe in Betracht kommen (Frank, H. K., 1985; DVWK-Mitteilungen Heft 20, 1990). Durch einen Bewuchs mit Mikroorganismen können weiterhin Sorptionsplätze geschaffen sowie chemische Veränderungen induziert werden. Zur Verhinderung derartiger mikrobieller Einflüsse müssen die verwendeten Schlauchmaterialien sorgfältig gereinigt und getrocknet werden.

3.2.2.3 Einflüsse durch Sorption und Desorption von Wasserinhaltsstoffen an Schlauchmaterialien

Bei einer Untersuchung über die Sorptionseffekte wässriger Testlösungen von Chloraminen (p-Chloranilin; 3,5-Dichloranilin; 2,4,6-Trichloranilin) und Tensiden (anionisches Testtensid: Tetrapropylbenzolsulfonat (TBS), nichtionisches Testtensid: Nonylphenoldekaethoxylat (NPE 10), kationisches Testtensid: Allyldimethylbenzylammoniumchlorid (ADBAC)) an verschiedenen Kunststoffmaterialien stellt W. Janicke (1983) folgende Zusammenhänge fest:

- Die Sorptionswirkung verläuft in der Reihenfolge:
Kautschuk > PVC weich > Silikon > PE weich > PE hart > PVC hart > Teflon
- Die Sorption ist von der Hydro- bzw. Lipophilie der Testsubstanzen abhängig:
2,4,6 Trichloranilin > 3,5 Dichloranilin > p-Chloranilin > ADBAC > TBS = NPE 10

M.J. Barcelona, J.A. Helfrich und E.E. Garske veröffentlichen 1985 und 1988 Untersuchungen zum Einfluß der Sorption und Desorption von CKW-dotierten Wasserproben an verschiedenen Schlauchmaterialien. Die Autoren führten Sorptionstests von 1,7 l Testlösung/m² Schlauchmaterial durch. Dabei betragen die Gehalte an Chloroform, Trichlorethan und Tetrachlorethen je 90 - 120 µg/l und der Innendurchmesser des Schlauches 6 mm. Die nach dieser Versuchsanordnung erhaltenen Verluste durch Sorption bei 60 Minuten entsprechen in etwa den Verhältnissen der Entnahme einer Grundwasserprobe, die mit 400 µg/l chlorierten Kohlenwasserstoffen belastet ist, bei einer Pumprate von 100 ml/min gefördert wird und wobei die Schlauchlänge 15 m und der Schlauchdurchmesser 12,7 mm betragen.

Dabei wurden für die chlorierten Kohlenwasserstoffe Chloroform, Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen die in Abbildung 2 dargestellten Ergebnisse erhalten.

Die Autoren stellten fest:

- Innerhalb einer Stunde wurden bis 80 % der CKW aus den Testlösungen an das Schlauchmaterial sorbiert.
- Die Sorptionswirkung verlief - außer bei Tetrachlorethen - in der Reihenfolge Silicon > PVC weich > Polyethylen > Teflon TFE. Dabei erwiesen sich Silicon und PVC weich als vollkommen ungeeignetes Schlauchmaterial. Auch an Teflon war noch deutliche Sorption festzustellen.
- Dagegen zeigte Tetrachlorethen stärkste Sorptionswirkung an Polyethylen. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund könnte in der Ähnlichkeit der Molekülstruktur des Tetrachlorethen zum monomeren Ethylenbestandteil des Polyethylen liegen.
- Gesättigte Verbindungen wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wurden weniger stark sorbiert als ungesättigte Verbindungen.
- Die Sorptionswirkungen wurden durch Hintergrundkonzentrationen an DOC und Natriumhydrogencarbonat nicht signifikant beeinflusst.
- Die Desorption der CKW aus dem kontaminierten Schlauchmaterial in bidestilliertes Wasser betrug in der Regel 5-15 %. Die Autoren stellten anhand dieser geringen Desorptionsrate die Hypothese auf, daß bei der Sorption eine Absorption durch die Polymermatrix stattfindet.

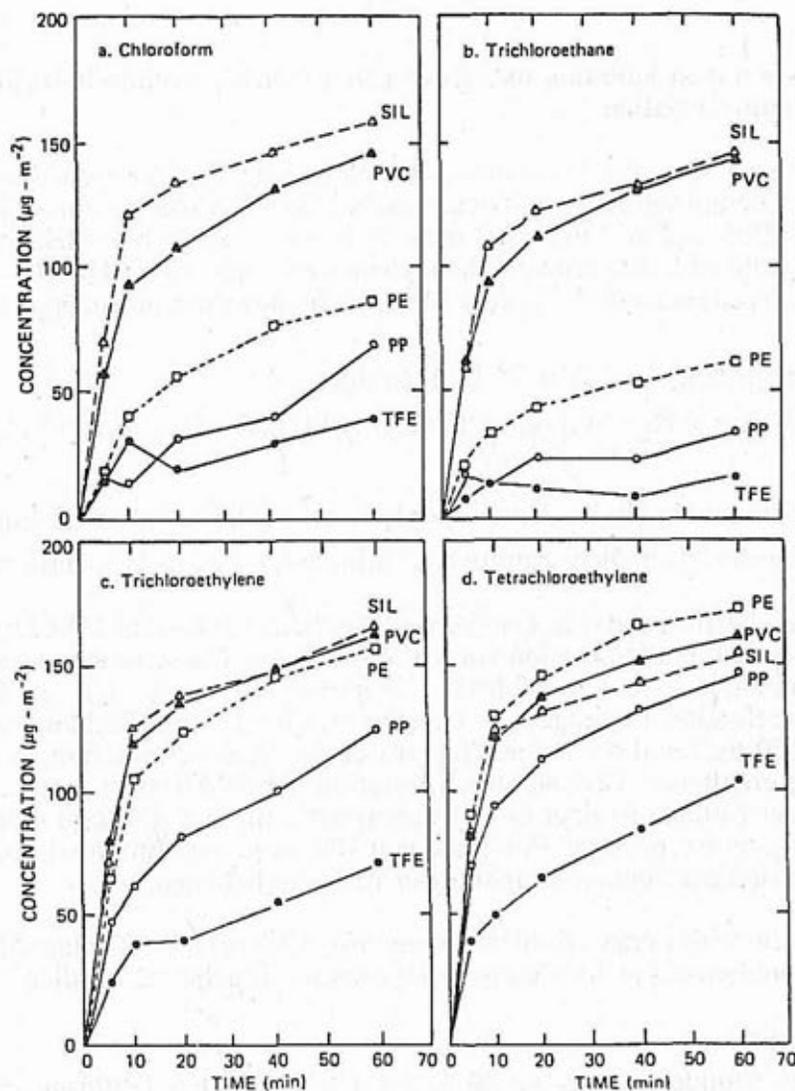


Abb. 2: Konzentration an sorbierter Masse als Funktion der Zeit und in Abhängigkeit vom Schlauchmaterial.

Die Autoren betonen nach diesen Untersuchungsergebnissen sowie nach weiteren Erfahrungen (Barcelona, M.J., 1990) ausdrücklich, daß das verwendete Schlauchmaterial zur Entnahme von Wasserproben einen deutlich höheren Einfluß auf die Sorption von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen und damit auf Analysenergebnisse hat als das Brunnenmaterial.

C. M. Curran und M. B. Tomson (1983) untersuchen die Sorption eines mit Dichlorbenzol und Naphthalin kontaminierten Wassers an einen Tygenschlauch und stellten eine annähernd hundertprozentige Sorption fest.

W. Pestemer und H. Nordmeyer veröffentlichen 1988 die in Tabelle 7 dargestellten Untersuchungsergebnisse zur Sorption der Pflanzenschutzmittel Lindan und Atrazin an verschiedenen Laborschlauchmaterialien.

Tabelle 7: Sorption von Atrazin und Lindan ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Schlauchkontaktfläche) an verschiedenen Schlauchmaterialien in Abhängigkeit von Konzentration und Art der Kontamination.

Schlauchtyp	mm Innen-/Außen- durchmesser	Atrazin			Lindan		
		A	B	C	A	B	C
1. Butyl-Schlauch	3/7	0,60	n.n.	n.n.	5,90	0,63	0,21
2. Gummi-Schlauch	2/4	3,76	0,56	n.n.	4,00	1,13	1,17
3. Latex-Schlauch	2/4	3,88	0,59	n.n.	4,00	1,13	1,29
4. PE-Schlauch	3/5	0,25	n.n.	n.n.	5,88	0,37	0,40
5. Perbunan-Schlauch	4/8	6,74	0,23	0,15	7,90	0,57	0,78
6. PVC-Schlauch	2/4	3,45	0,17	n.n.	4,00	1,12	2,59
7. Silicon-Schlauch	2/4	3,95	0,92	0,63	3,98	1,12	0,65
8. Teflon-Schlauch	2/4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
9. Tygon-Schlauch	4/6	7,37	0,46	0,18	8,00	0,66	1,01
10. Viton-Schlauch	2/4	0,39	n.n.	n.n.	3,59	0,46	0,03
11. Quarzglas-Rohr = Standard	4/6,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar

- A = Sorption an Schlauchinnenflächen mit $8 \mu\text{g}/\text{ml H}_2\text{O}$
(Schlauchlänge 15 cm, Kontaminationsdauer 24 h, Volumen $400 \mu\text{l}$ wurde mit 20 ml H_2O nachgespült)
- B = Sorption an Schlauchinnen- und -außenflächen mit $0,246 \mu\text{g}/\text{ml H}_2\text{O}$
(Schlauchlänge 15 cm, Kontaminationsdauer 24 h, vom Gesamtvolumen 13 ml wurde ein aliquoter Teil von 10 ml H_2O analysiert)
- C = Sorption an Schlauchinnenflächen bei kontinuierlichem Durchfluß (50ml/h) mit $0,032 \mu\text{g}/\text{ml H}_2\text{O}$
(Schlauchlänge 15 cm, vom Gesamtvolumen 100 ml wurde ein aliquoter Teil von 50 ml analysiert)

Die Ergebnisse zeigen, daß Lindan generell stärker sorbiert wird als Atrazin. Nur Quarzglas und Teflon zeigen in keinem der geprüften Fälle eine Sorption der Wirkstoffe. Die Autoren weisen insbesondere Laboratorien, die zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln Schlauchpumpen einsetzen, darauf hin, daß besonders Tygon-, Perbunan- und Siliconschläuche aufgrund ihrer Sorptionseigenschaften für einen solchen Einsatz ungeeignet sind.

Die Desorption von Substanzen kann zu Verschleppungen bei der Probenahme führen. Hierzu liegt eine Auswertung von umfangreichem Datenmaterial aus dem Basismessnetz des Grundwasserbeschaffenheitsmeßprogramms der Hessischen Landesanstalt für Umwelt vor (Dreher, T. 1991).

Anhand der Auswertung von 869 Datensätzen aus den Jahren 1986 - 1990 konnte Dreher eine große Anzahl an positiven Befunden an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen auf Kontaminationen bei der Probenahme zurückführen. Er stellte fest, daß die Anzahl belasteter Meßstellen mit Verlängerung der Abpumpzeit von 30 auf über 70 Minuten abnahm. Die Rekonstruktion der Reihenfolge der Beprobungen ergab als Ursache für die positiven Befunde nicht die Bauart der verwendeten Pumpen, sondern eine Verschleppung durch Verwendung von kontaminierten Probenahmeschläuchen. Bei Proben aus CKW freien Grundwässern wurden Kontaminationen an Tetrachlorethen und Trichlorethen in der Größenordnung bis ca. $0,5 \mu\text{g}/\text{l}$, an Trichlormethan bis ca. $2 \mu\text{g}/\text{l}$ festgestellt. Da die Kontaminationen vor allem bei Benutzung von Schläuchen aus PVC-weich und Silikon festgestellt wurden, zog Dreher die Schlußfolgerung, daß niedrigkonzentrierte Beeinträchtigungen von Grundwassermessstellen nicht in eine Bewertung einbezogen werden können, wenn nicht auf den Einsatz dieser Schlauchmaterialien verzichtet wird.

3.2.2.4 Einflüsse durch Gasdiffusion

Grundwässer befinden sich häufig nicht im Gleichgewicht mit der Atmosphäre, sondern sind untersättigt an Sauerstoff und übersättigt an Kohlenstoffdioxid. Daher muß auch der Einfluß einer Gasdiffusion durch Polymermaterialien auf die Beschaffenheit von Wasserproben berücksichtigt werden. Dieses Kriterium wird insbesondere bei der Beprobung von Tiefbrunnen maßgeblich. Sofern ein Sauerstoffeintrag in ein vorher anoxisches Wasser stattfindet, können neben dem Meßparameter Sauerstoff auch die Parameter Redoxpotential sowie redoxabhängige Stoffe (z.B. Fe^{2+} , Stickstoffverbindungen) beeinflusst werden.

Das Ergebnis einer Untersuchung zur Gasdiffusion von Sauerstoff an Teflon-FEP (Holm, T. R., George, G.K., Barcelona, M. J., 1988) wird in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Durch Gasdiffusion verursachte Änderung der Konzentration an gelöstem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Schlauchlänge und der Flußrate.

Flußrate (cm^3/s)	Schlauchlänge (cm)	Temperatur (°C)	Ausgangskonzentration an gelöstem Sauerstoff (mg/l)	Endkonzentration an gelöstem Sauerstoff (mg/l)
0,083	398	21,3	0,00	0,45
0,083	1170	20,0	0,00	1,35
0,083	1500	20,0	0,00	1,58
0,083	1898	20,0	0,00	1,90
0,083	2670	19,8	0,00	2,68
0,083	3068	22,0	0,00	2,93
0,067	3068	22,0	0,00	3,32
0,167	3068	23,0	0,00	1,91
0,267	3068	23,0	0,03	1,16
0,368	3068	25,0	0,00	0,79
0,500	3068	25,5	0,00	0,59

Die Ergebnisse zeigen eine lineare Abhängigkeit des durch Gasdiffusion eingetragenen Gehaltes an Sauerstoff von der Flußrate und der Schlauchlänge. Für andere Schlauchmaterialien konnten keine entsprechenden Untersuchungen recherchiert werden. Hierzu müßten eventuell Analogieschlüsse aus weiteren Literaturangaben (z.B. über Verpackungsmaterialien für Lebensmittel) gezogen werden. Unter Umständen ist hierzu auch weiterer Forschungsbedarf angezeigt.

Zusammenfassend können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Vor allem die organischen Beschaffenheitsparameter werden durch Schlauchmaterial beeinflusst. Aufgrund der Gefahr von Sorptionseffekten sollten Probenahmeschläuche daher generell nicht aus Gummi oder Silicon bestehen (DIN 38 402 Teil 13). Aus dem bisher Gesagten gilt dies auch für Weich-PVC. Teflon gilt als Material der Wahl (LWA Materialien 7/89), jedoch wurden auch an diesem Material Beeinflussungen festgestellt. Die Eignung anderer Materialien für Schläuche oder Steigrohre (z.B. aus Hart-PVC oder Metall) muß im Einzelfall in Abhängigkeit von der Problemstellung überprüft werden.

Die DVWK-Mitteilung Heft 20, 1990 enthält die in Tabelle 9 wiedergegebene Darstellung zur Eignung von Rohr- und Schlauchmaterial.

Tabelle 9: Eignung von Rohr- und Schlauchmaterialien zur Grundwasserprobenahme.

EIGNUNG VON ROHR- UND SCHLAUCHMATERIALIEN ZUR GRUNDWASSERPROBENAHME BEI DER CHEMISCHEN UNTERSUCHUNG BESTIMMTER PARAMETER UND PARAMETERGRUPPEN

○ Einsatz geeignet
 ● Einsatz mit Unsicherheiten behaftet
 ▼ Einsatz nicht geeignet

Angaben, die durch ein zusätzliches A gekennzeichnet sind, beruhen auf Analogieschlüssen

ROHR- UND SCHLAUCHMATERIAL	Edelstahl		Kupfer	Polyethylen (PE)	Polyethylen (PE)	Polypropylen (PP)	Polyvinylacetat (PVAC)	Tygon	Viton	Silikon- und Naturkautschuk	Perbunan	Schweißblech Messing
	Stahl verzinkt	niedriglegiert										
Korrosive Verhältnisse (reduzierende und oxidierende Bedingungen)	▼	▼	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Anorganische Parameter	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Schwermetalle	▼	▼	▼	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Phenole	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Tenide	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Chloritverbindungen	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Pflanzenschutzmittel	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Chlorierte Kohlenwasserstoffe	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Bakteriologische Parameter	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Bei der Beprobung von tiefen Grundwassermeßstellen muß besondere Beachtung auf eine geeignete Materialauswahl gelegt werden. Bei Verwendung langer und dünner Schläuche und bei womöglich geringem Förderstrom werden die Kriterien Gasdiffusion und hohe Kontaktfläche der Wasserprobe zum Schlauchmaterial bedeutend.

Die Entnahmeschläuche müssen sorgfältig gereinigt werden. Eine bekanntermaßen belastete Meßstelle sollte zuletzt beprobt werden, um die Verschleppung von Verunreinigungen zu vermeiden. Da Kunststoffteile bei Feuchtlagerung zu Schimmelansatz und zur Bildung von Bakterienrasen neigen, müssen sie möglichst schnell nach Gebrauch und Reinigung getrocknet werden. Dazu kann z.B. Preßluft verwendet werden. Empfehlenswert ist auch die Verwendung von verschraubbaren Steigrohren, da hier die Reinigung und Trocknung einfach durchgeführt werden kann.

Eine genaue Dokumentation des verwendeten Probenahmematerials im Probenahmeprotokoll ist für eine eventuelle Fehlerabschätzung von größter Bedeutung. Diese muß neben der Art und Länge des verwendeten Materials auch die Reihenfolge der Beprobung sowie die Dekontamination beinhalten.

Die Literaturrecherche ergab keine Aufschlüsse darüber, inwiefern eine Verschmutzung der Außenwände der Schlauchmaterialien (z. B. durch Transport, Lagerung oder beim Herausnehmen des Probenahmegerätes aus der Probenahmestelle durch Ablegen auf den Flurstücken verursacht) signifikante Auswirkungen auf die Beschaffenheit der Proben zeigen können. Dabei müßte auch eine Diffusion von Kontaminanten durch die Schlauchwand betrachtet werden. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

4 Probengefäße

Die Materialauswahl für Probenahmegefäße richtet sich nach den zu untersuchenden Parametern und nach der Art der Konservierung. In der Regel werden Glas- oder Kunststoffflaschen verwendet. Die Probebehälter müssen so beschaffen sein, daß sowohl eine Kontamination der Probe durch Bestandteile der Behälter- und Verschlusmaterialien, als auch Reaktionen von Probeninhaltsstoffen mit dem Gefäßmaterial ausgeschlossen sind.

4.1 Glasflaschen

Bei der Entnahme von Wasserproben zur Bestimmung von Natrium, Kalium, Fluorid, Silikat sowie Bor und Borat aus Wasserproben dürfen Glasflaschen nicht verwendet werden (ISO 5667-3; LWA-1/91; Schneider W., 1980), da diese Komponenten spurenweise aus dem Glas in das Wasser übergehen bzw. mit dem Glas reagieren können (z.B. F-). Zudem sind Glasflaschen auch ungeeignet, wenn die Probe zur Konservierung tiefgefroren wird. Ferner können Stoffe an den Glaswänden sorbiert werden, die dann in der Wasserprobe fehlen. Deshalb ist z.B. für die Bestimmung der Schwermetalle eine Ansäuerung unmittelbar nach der Probenahme zu empfehlen, da hierdurch die Abscheidung von Schwermetallspuren an den Glaswänden vermindert wird (ISO 5667-3 ; Schneider W., 1980 ; DVGW Merkbl. W-112 ; W. Mevius, 1986).

Glasflaschen, insbesondere die Glasschliffflaschen bzw. Glasflaschen mit Teflonverschluß (Gerschler L., 1982) sind bei der Untersuchung von Wasserproben auf organische Verunreinigungen z.B. Lösungsmittel, Ölbestandteile, Pflanzenschutzmittel, PAK's, Phenole und AOX zu verwenden (DEV ; ISO 5667-3; DVWK-Regeln 128/1992; DVWK-Merkbl. 203/1982 ; ISO 5667-2 ; LAGA-Richtl. PN 1/75). Ebenso müssen bei der Probenahme von Grundwässern mit extremen Gaskonzentrationen z.B. reduzierte Grundwässer, CO₂-übersättigte Wässer, Glasflaschen mit Schliffstopfen verwendet werden, da sonst infolge möglicher Gasdiffusion mit erheblichen Veränderungen bestimmter gasabhängiger Wasserinhaltsstoffe (CO₂, HCO₃⁻, Fe²⁺, Nitrit, Sulfide, etc.) zu rechnen ist. Für einige lichtempfindliche organische Verbindungen wie z.B. PAK müssen Braunglasflaschen verwendet werden (DEV).

4.2 Kunststoffflaschen

Bei Kunststoffflaschen besteht die Gefahr, daß bestimmte Wasserinhaltsstoffe (besonders die organischen Verbindungen) durch das Gefäßmaterial sorbiert werden. Ebenso können Gase durch die Gefäßwände diffundieren. Für die meisten anorganischen Wasserinhaltsstoffe sind Kunststoffflaschen jedoch geeignet. Die gebräuchlichsten Behältermaterialien sind Polyethylen, Polyvinylchlorid- und Polytetrafluorethylen (LWA-1/91; Schneider W., 1980; Sprenger J., 1977; ISO 5667-2). Beim Phosphat wurden allerdings bei längerer Lagerung in Polyethylenflaschen Verluste beobachtet (DVGW-Regeln Entw. Nov. 1991). In Tabelle 10 (Abschnitt 5.2.) sind für die einzelnen Untersuchungsparameter die geeigneten Probenahmebehälter angegeben.

5 Behandlung der Proben nach der Entnahme

5.1 Möglichkeiten der Probenkonservierung

Eine Konservierung der Proben ist immer dann notwendig, wenn eine Analyse unmittelbar nach der Probenahme nicht möglich ist. Denn aufgrund von physikalischen, chemischen oder biochemischen Vorgängen kann es zu Veränderungen der Probe kommen (ISO 5667-3):

- Durch biologische Aktivität kann vor allem der Gehalt an abbaubaren Stoffen, gelöstem Sauerstoff, CO_2 , sowie an gewissen Stickstoff- und Phosphorverbindungen verändert werden.
- Bestimmte Inhaltsstoffe können sowohl durch den, in der Probe vorhandenen gelösten Sauerstoff als auch durch hinzutretenden Luftsauerstoff oxidiert werden (z.B. Eisen II-Verbindungen, Nitrit, Sulfide, organische Stoffe).
- Bestimmte Stoffe können ausfallen (z. B. Metallhydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaCO_3) oder ausgasen (z. B. gelöste Gase und Cyanide).
- pH-Wert und Elektrische Leitfähigkeit können durch Aufnahme von CO_2 aus der Atmosphäre verändert werden.

Um diesen Veränderungen entgegenzuwirken, sind geeignete Konservierungsmaßnahmen zu treffen. Die Konservierungsmaßnahmen sind im Probenahmeprotokoll zu vermerken. Da bestimmte physikalische Meßgrößen (pH- Wert, Temperatur, Elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential etc.) nicht zu fixieren sind, müssen diese vor Ort bestimmt werden.

Eine allgemein anwendbare Konservierungsmethode für Wasserproben gibt es nicht, da die Analysenparameter durch die verschiedenen Konservierungsarten unterschiedlich beeinflußt werden. Es ist daher notwendig, zur Konservierung der einzelnen Parameter spezifische Verfahren anzuwenden. Für die Konservierung kommen physikalische sowie chemische Methoden in Frage (DEV ; ISO 5667-3 ; LWA-1/91 ; Funk W.,1977 ; Sprenger J.,1977 ; DVGW-Regeln Entw. Nov.1991):

Physikalische Methoden:

- Konservierung durch Kühlung (2 - 5° C)
- Konservierung durch Tiefgefrieren (-18° C)

Chemische Methoden:

- Saure Konservierung (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4)
- Alkalische Konservierung (NaOH)
- Konservierung mit bestimmten Reagenzien (z. B. CuSO_4 , Lösungsmittel wie Chloroform, Trichlortrifluorethan; etc.)

Oft ist auch eine Kombination der Methoden sinnvoll, z. B. Kühlen und Ansäuern.

5.1.1 Konservierung durch Kühlen

Die Kühlung ist für Wasserproben in vielen Fällen eine ausreichende Methode der Konservierung. Wünschenswert ist hierbei ein Temperaturbereich von 2-5°C, um biochemische Umsetzungen sowie Ausgasungseffekte zu minimieren. Eine gleichzeitige dunkle Lagerung der Proben verhindert zudem photochemische Reaktionen.

Die Kühlung ist die schonendste Konservierungsmethode, allerdings sind gekühlte Proben meistens nur begrenzt lagerfähig (24 -48 h) (ISO 5667-3; LWA- 1/91). In der Praxis dürfte eine generelle Kühlung der Proben zudem nicht erreichbar sein.

5.1.2 Konservierung durch Tiefgefrieren

Durch Tiefgefrieren (-18° C) wird die Geschwindigkeit chemischer und biochemischer Reaktionen sehr stark reduziert und damit eine Veränderung der Proben auf ein Minimum beschränkt. Im Vergleich zur Kühlung läßt sich die Lagerzeit der Proben dadurch erheblich verlängern (8 Tage - 1 Monat) (LWA-1/91). Wegen der Volumenausdehnung des Wassers beim Gefrieren dürfen die Flaschen nicht vollständig gefüllt sein.

Beim Tiefgefrieren von Wasserproben kann es aber vielfach zu Ausfällungen kommen. Deshalb müssen die Proben nach dem Auftauen wieder homogenisiert werden (Sprenger J.,1977).

5.1.3 Chemische Konservierung

Durch Zusatz von Säuren oder Laugen können probenverändernde Stoffwechselfvorgänge der Mikroorganismen stark vermindert werden. Ferner lassen sich durch Säurezugabe Flockungen und Ausfällungen z.B. von Metallverbindungen verhindern und auf diese Weise Adsorptionen an den Gefäßwänden reduzieren. Es muß aber berücksichtigt werden, daß es bei der Zugabe von Säuren zum Ausgasen von flüchtigen Wasserinhaltsstoffen (H₂S, HCN, CO₂, etc.) als Folge der pH-Verschiebung kommen kann (Mevius W.,1986). Die Zugabe von Laugen wiederum kann zur Ausfällung von Metallhydroxiden führen (Mevius W.,1986 ; Sprenger J.,1977). Die Chemikalien werden entweder nach erfolgter Probenahme zugegeben oder im noch leeren Probegefäß vorgelegt.

Beim Konservieren mit Lösungsmitteln werden ebenfalls die Stoffwechselfvorgänge der Mikroorganismen stark gehemmt. Bei vielen organischen Verbindungen, die für ihre Bestimmung extrahiert werden müssen, empfiehlt sich die Zugabe des Extraktionsmittels vor Ort.

In Tabelle 10 sind für die dort aufgeführten Analysenparameter die möglichen Konservierungsmethoden mit den erreichbaren Konservierungszeiten angegeben. Aus praktischen Gründen (Aktualität der Ergebnisse und Lagerkapazität) wird man die Proben aber in der Regel nicht länger als einen Monat konservieren (Sprenger J.,1977).

Tabelle 10: Entnahme von Grundwasserproben: Möglichkeiten der Konservierung, Haltbarkeit und geeignete Probenahmegefäße (nach Literaturangaben).

Parameter	Messung	Probengefäß	Konservierung	Haltbarkeit	Bemerkungen
Farbe	vor Ort Labor	G, PE G, PE	2-5°C, dunkel	24h	Lit: 1,2 Lit: 1,2 Lit: 1
Geruch Trübung	vor Ort vor Ort Labor	G G G, PE			
Temperatur	vor Ort	G, PE	2-5°C, dunkel	24h	Lit: 1
pH-Wert	vor Ort	G, PE	2-5°C	24h	Lit: 4
elektr. Leitfähigkeit	vor Ort	G, PE			Lit: 1
Sauerstoff	vor Ort	G, PE			Lit: 1
Redoxspannung	vor Ort	G, PE			Lit: 1
Aluminium gelöst	Labor	PE	vor Ort: filtrieren, ansäuern m. HNO ₃ ; pH<2	1 Monat	Lit:1,2
gesamt			vor Ort: ansäuern m. HNO ₃ ; pH < 2	1 Monat	

Parameter	Messung	Probengefäß	Konservierung	Haltbarkeit	Bemerkungen
Ammonium	Labor	G, PE	vor Ort, beim Transport, im Labor: 2-5°C, dunkel	24h	Lit: 3
			2-5°C	6h	Lit: 2,11
			-18°C	0 Tage 4 Tage	Lit: 10 Lit: 6
			ansäuern mit H ₂ SO ₄	24h	Lit: 2
			pH<2; 2-5°C sauer	7 Tage 16Tage	Lit: 11 Lit: 6,10
			CHCl ₃	- 32Tage	Lit: 4 Lit: 10
		CCl ₃ CF ₃		24h	Lit: 12
AOX	Labor	G	vor Ort: Zugabe von Na ₂ SO ₃ , sofern Proben Oxidationsmittel enthalten; Lagern: 2-5°C	sobald als möglich untersuchen	Lit: 1 Glasgefäß blasenfrei u. randvoll füllen
			sauer (Mineralsäure Suprapur)	1Woche	Lit: 5
		G	sauer mit HNO ₃ , pH=2		Lit: 1
			vor Ort: mit HNO ₃ auf pH=2 Transport: 2-5°C, dunkel Lagern: 2-5°C, dunkel	24h	Lit: 3
Bor, Borat	Labor	PE		mehrere Monate	Lit: 2
Calcium	Labor	G, PE	ohne	24h	Lit: 2
			sauer pH<2	mehrere Monate	Lit: 2 keine H ₂ SO ₄ zum Ansäuern verwenden
Chlorid	Labor	G, PE		mehrere Monate	Lit: 2
Cyanide (gesamt)	Labor	PE	alkalisch mit NaOH, pH>12	24h	Lit: 2
			vor Ort: alkalisch mit NaOH Transport, Labor: 2-5°C, dunkel	3 Tage	Lit: 3
Cyanid gesamt, Cyanid leicht freisetzb.	Labor	PE	Zugabe von NaOH, ZnCl ₂ , ZnSO ₄ ; Lagern: 2-5°C, dunkel	3 Tage	Lit: 1
Detergentien	Labor	G braun	ohne	24h	Lit: 12
			CCl ₃ CF ₃		Lit: 12
DOC	Labor	G	Formaldehyd, 2-5°C	1Monat	Lit: 2
			2-5°C, dunkel	24h	Lit: 3
		G	-18°C	1Monat	Lit: 2,3, (Probe nicht in Glasflasche einfrieren)
			sauer (Mineralsäure Suprapur)	1Woche	Lit: 5
Eisen gesamt gelöst (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) gelöst (Fe ²⁺)	Labor	G, PE	s. Aluminium		Lit: 2
			vor Ort: filtrieren (0,45µm), ansäuern auf pH=1		Lit: 1
		Verw. spez. Sauerstoffflaschen	vor Ort: sauer pH=1		Lit: 1,2 Fl. randvoll füllen, Sauerstoffausschluß
Fluorid	Labor	PE		mehrere Monate, aber neutrale Probe	Lit: 2

Parameter	Messung	Probengefäß	Konservierung	Haltbarkeit	Bemerkungen
Halogenkohlenwasserstoffe LHKW	Labor	braune Glasstandflasche mit Schliff	vor Ort: bei gechlorten Proben Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <u>Transport, Lagerung:</u> 2-5°C		Lit: 1 vollst. Füllung der Fl. bei Probenahme Extraktion innerhalb 48h
			2-5°C, Zugabe eines Fixiermittels	über 1 Woche	Lit: 5
SHKW	Labor	braune Glasstandflasche mit Schliff	bei gechlorten Proben Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <u>Lagerung:</u> 2-5°C, dunkel		Lit: 1 vollst. Füllung der Flasche bei der Probenahme; Extraktion innerhalb 48h
			2-5°C, Zugabe eines Fixiermittels	über 1 Woche	Lit: 5
Kalium	Labor	PE	ohne	7 Tage	Lit: 2
			sauer pH<2	einige Monate	Lit: 2,3
kalkaggressive Kohlensäure	vor Ort	G	Zugabe von CaCO_3	-	Lit: 1,8
Magnesium	Labor	PE,BG	s. Calcium		Lit: 2
Mangan	Labor	PE,BG	s. Aluminium		Lit: 2
Natrium	Labor	PE	s. Kalium		Lit: 2
Nitrat	Labor	G,PE	2-5°C, dunkel	24h	Lit:3,11
			-18°C	8 Tage	Lit:2,10
			sauer, pH<2; 2-5°C	24h	Lit:2,10
			sauer	7 Tage 8 Tage	Lit: 11 Lit: 6
			sauer pH<1,5 +Zugabe CCl_3CF_3 , 2-5°C	über 1 Woche	Lit: 12
			alkalisch	4 Tage	Lit: 10
Nitrit	Labor	G,PE	2-5°C	sobald als mögl. untersuchen	Lit: 2
				24h	Lit:5,11
			CCl_3CF_3	24h	Lit: 12
Phenole	Labor	braune Glasflasche, PTFE	ohne	4h	Lit: 1
			-18°C		Lit: 12 Kunststoffbehälter
			sauer m. H_3PO_4 pH ≤4, Zugabe von CuSO_4 , <u>Lagerung:</u> bei 2-5°C	24h	Lit: 1,2
			alkalisch mit NaOH, pH>11	24h	Lit: 2
			vor Ort: alkalisch m. NaOH		Lit: 8
			alkalisch pH ≥12, 2-5°C	1 Woche	Lit: 7
Phosphat ortho-P	Labor	G, BG	filtrieren, pH=3-4, 2-5°C	Analyse mögl. bald	Lit: 1
			2-5°C	24h	Lit: 2
Gesamt-P	Labor	G, BG	ohne	24h	Lit: 2
			ansäuern m. H_2SO_4 pH<2	mehrere Monate	Lit: 2,3
Organisch-chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung:					Probe sobald als mögl. nach Probenahme extrahieren
Organochlorverbindungen	Labor	braune Glasflasche mit Schliffstopfen	2-5°C, dunkel	7 Tage	Lit: 1,2
Organophosphorverbindungen	Labor		2-5°C, dunkel	24h	Lit: 1

Parameter	Messung	Probengefäß	Konservierung	Haltbarkeit	Bemerkungen
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	Labor	braune Glasflasche mit Schliffstopfen, PTFE	a) vor Ort: bei gechlorten Proben Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Lit: 1 Flasche vollst. bei Probenahme füllen Probe nicht direkt Sonnenlicht aussetzen
			Labor: Zugabe des Extraktionsmittels mit Fixiermittel	über 1 Woche	Lit: 5
			2-5°C, dunkel	24h	Lit: 3
			b) vor Ort: Zugabe von Cyclohexan (40ml/l)		Lit: 12
Quecksilber	Labor	BG, Polysulfon	ansäuern mit HNO_3 , pH<2 + Zugabe von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	einige Monate	Lit: 1,2
Säure-Basenkapazität	Labor	PE, BG	2-5°C	24h	Lit: 1,2,5 Probe sollte mögl. vor Ort analysiert werden
Schwermetalle (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn, Zr)	Labor	PE, BG	s. Aluminium		Lit: 1,2
Sulfat	Labor	G, PE	2-5°C	1Woche	Lit: 2,3
			-18°C	1Monat	Lit: 3
			CHCl_3	32Tage	Lit: 7,10
TOC	Labor	G	2-5°C	24h 8Tage	Lit: 11 Lit: 1
			-18°C	1Monat	Lit: 10
			sauer	2Tage	Lit: 10
			alkalisch	8Tage	Lit: 9, 10

G = Glas
PE = Polyethylen
BG = Borsilikatglas
PTFE = Polytetrafluorethylen

verwendete Literaturstellen: (vgl. Literaturliste)

- /1/ : DEV
- /2/ : ISO 5667-3
- /3/ : LWA-1/91
- /4/ : Schneider, W. 1980
- /5/ : DVGW-Regeln Entwurf Nov: 1991
- /6/ : Funk, W. 1977
- /7/ : Gudernatsch, H. 1983
- /8/ : DVGW-Merkblatt W112
- /9/ : Borlisz, J. 1976
- /10/ : Sprenger, J. 1977
- /11/ : Gradl, 1981
- /12/ : DVWK-Merkblatt 203/1982
- /13/ : Grundsatzpapier "Anleitung zur Probenahme aus Grund-, Roh- und Trinkwasser", in: Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg Handbuch Hydrologie Baden-Württemberg" 1989

Anmerkung:

Bei der Probenahme von Grundwässern mit extremen Gaskonzentrationen, z.B. sauerstofffreie Grundwässer, CO_2 -übersättigte Wässer etc., dürfen keine Kunststoffflaschen verwendet werden, da sonst infolge von Gasdiffusion durch die Behälterwand mit erheblichen Veränderungen der gasabhängigen Wasserinhaltsstoffe zu rechnen ist. Deshalb müssen in solchen Fällen Glasflaschen mit Schliff verwendet werden.

5.3 Beschriftung der Probenahmebehälter, Probenahmeprotokoll

Die Probengefäße sind in lesbarer und dauerhafter Weise (wasserfest) zu kennzeichnen. Als Minimalangaben sollten auf dem Etikett folgende Angaben stehen (Schneider W.,1980):

- Probenahmeort,
- Bezeichnung des Wasservorkommens,
- Entnahmedatum, Uhrzeit.

Zudem ist an Ort und Stelle ein Entnahmeprotokoll auszufüllen. Dieses Protokoll sollte u.a. folgende Angaben enthalten. (DVWK-Merkblatt 203/1982):

- Name des Probennehmers,
- Zeitpunkt der Probenahme,
- Ruhewasserspiegel und Wasserspiegel bei der Entnahme,
- Entnahmetiefe,
- Höhenlage des Meßpunkts über oder unter Geländehöhe,
- Förderleistung oder Schüttung bei der Entnahme in l/s.

Darüber hinaus sind Angaben über die Entnahmestelle, die Vor-Ort Messungen (pH-Wert, Temperatur etc.), die Konservierungsmaßnahmen u.s.w. zu machen (DEV-DIN 38402 Teil 13; DIN EN 25667-2 LAGA Richtl. PN 1/75 ; DVGW Merkbl. W 112; Grundsatzpapier "Einheitliches Probenahmeprotokoll", in: Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg "Handbuch Hydrologie Baden-Württemberg", 1989).

5.4 Probentransport

Die Probentransportzeit sollte möglichst kurz sein, um Veränderungen der Probe zu verhindern (DEV - DIN 38402 Teil 13; ISO 5667-3; DVWK-Regeln 128/1992; Mevius W.,1986 ; LAGA-Richtl. PN 1/75).

Generell ist zu empfehlen, daß die Proben während des Transports kühl und dunkel aufbewahrt werden.

Durch den Einsatz von Kühlboxen können die Proben unmittelbar nach der Probenahme sowie während des Transports gekühlt werden. Allerdings ist darauf zu achten, daß die Proben nicht durch Kühlmittel kontaminiert werden (LHKW).

5.5 Reinigung der Probenahmebehälter

Um eine eventuelle Kontamination der Probe durch die Probenahmebehälter zu vermeiden, müssen die Behälter vor ihrem Einsatz sorgfältig gereinigt werden.

5.5.1 Probenflaschen für allgemeine chemische Untersuchungen

Glasflaschen werden in der Regel wie folgt gereinigt (LWA-1/91):

- Reinigung mit einem Laborspülmittel,
- Spülen mit Leitungswasser,
- Spülen mit destilliertem Wasser,
- Trocknen und Ausheizen im Trockenschrank bei 150 °C,
- visuelles Prüfen auf Sauberkeit.

Neue Glasflaschen sollten vor erstmaligem Gebrauch mit verdünnter Säure und anschließend gründlich mit destilliertem Wasser nachgespült werden (ISO 5667-3 ; Mevius W.,1986).

Behälter aus Polyethylen werden in der Regel wie folgt gereinigt (ISO 5667-3):

- Füllen der Flaschen mit HNO_3 oder HCl (1 Mol/l),
- Einwirkzeit 1 bis 2 Tage,
- gründliches Spülen mit destilliertem Wasser.

Nach dem Reinigen müssen die Flaschen verschlossen und vor Kontaminationen geschützt aufbewahrt werden.

Alle Hilfsgeräte, die vor Ort verwendet werden, wie Schläuche, Filtrationseinrichtungen, Pipetten etc. sind ebenfalls sorgfältig zu reinigen und bis zum erneuten Einsatz geschützt aufzubewahren.

5.4.2 Probenflaschen für spezielle chemische Untersuchungen:

Phosphatbestimmung (ISO 5667-3 ; Mevius W.,1986):

Die Flaschen für die Phosphatbestimmung dürfen nicht mit phosphathaltigem Spülmittel gereinigt werden. Nach (DEV-DIN 38405 Teil 11) sollen die Geräte für die Phosphatbestimmung wie folgt gereinigt werden:

- Waschen mit heißer HCl (25 %),
- gründliches Spülen mit Wasser.

Detergentienbestimmung (ISO 5667-3):

Die Probenahme flaschen für die Detergentienbestimmung dürfen nicht mit Spülmitteln in Berührung kommen. Nach (DEV-DIN 38409 Teil 23) sollen die Geräte für die Detergentienbestimmung wie folgt gereinigt werden:

- Gefäße gründlich mit Wasser reinigen,
- mit alkoholischer HCl (10 %) spülen,
- mehrmals mit dest. Wasser nachspülen.

Pestizidbestimmung (ISO 5667-3):

- nur Braunglasflaschen verwenden,
- Flaschen mit Spülmittel reinigen,
- gründlich mit destilliertem Wasser nachspülen,
- im Trockenschrank trocknen,
- nach dem Abkühlen mit organischem Lösungsmittel wie Hexan oder Petrolether nachspülen,
- Trocknen mit gereinigter Luft oder Stickstoff.
oder:
- 12 stündiges Stehen der mit Aceton gefüllten Flaschen sowie anschließendes Spülen mit Hexan und Trocknen.

Bestimmung von LHKW (DEV-DIN 38407 Teil 4):

Glasgefäße vor Gebrauch mit der Öffnung nach unten mindestens 1 h bei 150°C im belüfteten Trockenschrank ausheizen.

Bestimmung von SHKW (DEV-Blau druck F2):

- Glasgefäße mit Detergenz waschen,
- anschließend entweder mit Chromschwefelsäure, Wasser und schließlich mit Extraktionsmittel spülen oder 12 h bei 200° C ausheizen.

Bestimmung von PAK (DEV-DIN 38409 Teil 13):

- Glasgefäße mit Aceton spülen,
- bei 200° C trocknen,
- Gefäße nicht in der Spülmaschine reinigen.

Bestimmung von Schwermetallen (DEV-DIN 38406 Teil 22 ; Schoeneborn C.,1982):

- Gefäße sollen ausschließlich nur für die Schwermetallanalytik verwendet werden,
- Behälter im normalen Spülbetrieb reinigen,
- anschließend 1 h mit heißer hochreiner HNO₃ behandeln,
- dreimal mit destilliertem Wasser nachspülen.

oder

nach (Mart L.,1979):

- Behälter im normalen Spülbetrieb reinigen (Spülmittel, Nachspülen mit destilliertem Wasser),
- anschließend Behälter dreimal vier Tage mit verdünnter HCl p.a. (1:10) bei 70° C behandeln. Beim letzten Mal HCl Suprapur verwenden (2%),
- 4 Tage mit 1 % HCl Suprapur behandeln,
- mehrmaliges Nachspülen mit destilliertem Wasser.

Bestimmung des AOX:

- Flaschen mit destilliertem Wasser spülen,
- Flaschen mit destilliertem Aceton spülen,
- Flaschen 12 h bei 200°C ausheizen.

Für die Analyse von Natrium, Kalium, Fluorid, Silikat, Bor und Borat im Labor dürfen keine Glasflaschen verwendet werden, da diese Stoffe spurenweise aus dem Glas herausgelöst bzw. mit dem Glas reagieren können (Fluorid). Deshalb sind hier Kunststoffbehältnisse zu verwenden.

6 Literaturverzeichnis

- Alley, W.M., Cohen, P. (1991):
A scientific based Nationwide Assessment of Groundwater Quality in the United States. *Env. Geology and Water Sciences*, 17, n1, p17(6).
- Allison, L. E. (1971):
A simple device for sampling ground waters in auger holes. *Soil Sci. Soc. Am., Proc.*, Vol. 35, No. 5, p. 844-845.
- Assmann, W., Pickel, H.J., Schelkes, K., Vierhuff, H. (1983):
Tiefe Grundwassermessstellen im Lockergestein - Erfahrungen und Weiterentwicklung. *BBR Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau*, Jg.34, Nr.2, S.45-50.
- Baker, J.E., Capel, P.D., Eisenreich, S.J. (1986):
Influence of Colloids on Sediment-Water Partition Coefficients of Polychlorobiphenyl Congeners in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.* 20 (11):1136-1143.
- Bamberg, H.F., Haefner, F. (1981):
Grundwasserleitertests an Versuchsbrunnen; Geohydrodynamische Erkundung, *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, 27(11), S. 516-523, Akademie-Verlag, Berlin.
- Barber, C., Davis, G.B. (1987):
Representative sampling of ground water from short-screened boreholes. *Ground Water*, Band: 25, Nr. 5, S. 581-587.
- Barcelona, M.J., Lettenmaier, D.P., Schock, M.R.:
Network design factors for assessing temporal variability in ground-water quality. *Environ. Monit. Assess.*, 12(2), 149-79.
- Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Miller, R.A., 1983:
A Guide to the Selection of Materials for Monitoring Well Construction and Ground-Water Sampling. Illinois State Water Survey SWS Contract Report 327.
- Barcelona, M.J., Helfrich, J.A., Gibb, J.P., Garske, E.E.(1984):
A Laboratory Evaluation of Ground Water Sampling Mechanisms. *Ground Water Monitoring Review*, 4, n2, p32 (10).
- Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Helfrich, J.A., Garske, E.E. (1985):
Practical Guide for Ground-Water Sampling. Illinois State Water Survey Report 374, (102). EPA/600/2-85/104.
- Barcelona, M.J., Helfrich, J.A., Garske, E.E. (1985):
Sampling Tubing Effects on Groundwater Samples. *Anal. Chem.* 1985, 57, 460-464 and 2752.
- Barcelona, M.J., Helfrich, J.A. (1986):
Well Construction and Purging Effects on Ground-Water Samples. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 20, No. 11, 1986 S. 1179-1184.

- Barcelona, M.J., Helfrich, J.A. (1986):
Laboratory and Field Studies of Well-Casing Material Effects. Proceedings of the Ground Water Geochemistry Conference, February 16-18, 1988 Hyatt Regency Denver, Colorado, S. 363-375.
- Barcelona, M.J., Helfrich, J.A., Garske, E.E. (1988):
Verification of Sampling Methods and Selection of Materials for Ground-Water Contamination Studies. ASTM Spec. Tech. Publ., 963 (Ground-Water Contam.), 221-231.
- Barcelona, M.J., Gibb, J.P. (1988):
Development of effective ground-water sampling protocols. ASTM Spec. Tech. Publ., 963 (Ground-Water Contam.), 17-26.
- Barcelona, M.J., Keely, J.F., Pettyjohn, W.A., Wehrmann, A., 1987:
Handbook of Groundwater Protection EPA/626/6-87/016, 212 pp.
- Barcelona, M.J., Nielsen, D.M.E. (1989):
Chemical problems in ground-water monitoring programs. Proc. Natl. Symp. Aquifer restor. Ground-Water Monit. Third national symposium on aquifer restoration and ground-water monitoring, Band 3, S.263-271.
- Barcelona, M.J. (1990):
Uncertainties in ground water chemistry and sampling procedures. ACS Symp. Ser., 416 (Chem. Model. Aqueous Syst. 2), 310-320.
- Barczewski, B., Marschall, P. (1989):
The influence of sampling methods on the results of groundwater quality measurements. In: Contaminant Transport in Groundwater, H.E. Kobus, W. Kinzelbach (Hrsg.), Rotterdam Brookfield: Balkema, S.33-39.
- Barczewski, B., Marschall, P. (1990):
Untersuchungen zur Probenahme aus Grundwassermeßstellen. Wasserwirtschaft, Jg.80, Nr.10, S.506,508-513.
- Barczewski, B., Kaleris, V., Marschall, P. (1990):
Grundwassermeßtechnik und Bohrlochhydraulik (Kapitel 7), Abschlußbericht der Forschergruppe "Großräumige Modellierung des Wärme- und Schadstofftransports im Untergrund". H. Kobus (Hrsg.), VCH-Verlag, Weinheim.
- Barczewski, B., Grimm-Strele, J., Bisch, G. (1993):
Überprüfung der Eignung von Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen. Wasserwirtschaft 83 (1993) Nr. 2, S. 72-78.
- Barker, J.F., Dickhout, R.:
An evaluation of some systems for sampling gas-charged ground water for volatile organic analysis. Ground Water Monit. Rev., 8(4), 112-120.
- Barth, E. (1986):
Das Verhalten von Hart-PVC gegen Chemikalieneinwirkung. Z. Werkstofftechnik 17, S. 98-108.
- Berk, W. (1989):
Probenahme bei Altlasten. Grundsätzliche Überlegungen zur Beprobung des Grundwassers. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen; Düsseldorf. LWA-Materialien, 3/89, S. 43-59.

- Bernhardt, H. (1986):
Bisherige Ergebnisse der Arbeiten des DVGW/LAWA-Arbeitskreises "Rohwasseruntersuchungen". Wasserfachliche Aussprachetagung, Münster 1986. DVGW-Schriftenreihe. Wasser, Frankfurt am Main: ZfGW-Verlag des Gas- und Wasserfaches, 51, S.55-66.
- Blasy, L. (1987):
Der Pumpversuch und seine Bedeutung. Schriftenr. War, Darmstadt, Band: 32, S.73-82.
- Borlisz, J. (1976):
Instrumentelle TOC- Analytik. Vom Wasser, Bd. 46, S.36-63.
- Boyle, D.R. (1992):
A Multilevel Ground Water Monitoring System for Casing Advance and Bedrock Drilling Methods. Ground Water Monitoring Review, 12, n2, p105(11).
- Bryden, G.W., Mabey, W.R., Robine, K.M. (1986):
Sampling for Toxic Contaminants in Ground Water. Ground Water Monitoring Review, 6, n2, p67(6).
- Burman, N.P., Colbourne, J.S. (1979):
Effect of Non-Metallic Materials on Water Quality. Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists, 33, London, S. 11-18.
- Buss, D.F., Bandt-Kieth, E. (1981):
Reply to the preceding discussion by Robert Timmons, of "An all-teflon bailer and air-driven pump for evacuating small-diameter ground-water wells". Ground Water, Band: 19, Nr: 6, S.667.
- Buszka, P.M, Zaugg, S.D, Werner, M.G. (1990):
Determination of Trace Concentrations of Volatile Organic Compounds in Ground Water Using Closed-Loop Stripping, Edwards Aquifer, Texas. B. Env. Contam. and Tox, 45, n4, p507(9).
- Cameron, R.E., Olivero, R.A., Cabble, D.J., Carlsen, C.
Teubner, M.D., Bottrell, D.W., Homsher, M.T.: An expert system approach for selection of sampling methods for ground-water contamination at hazardous sites Environ. Sci. Res., 42(Chem. Prot. Environ.), 39-50.
- Campbell, J.A., Mabey, W.R. (1985):
A Systematic Approach for Evaluating the Quality of Ground Water. Monitoring Data. Ground Water Monitoring Review, 5, n4, p58(5).
- Carlton, G.M., Armstrong, R. (1985):
Design of an Effective Monitor Well Network. American Water Resources Assn Groundwater Contam and Reclamat Sym, Tucson, p61(9).
- Carter. C.W., Suffet, I.H. (1982):
Binding of DDT to Dissolved Humic Material. Environ. Sci. Technol. 16 (11): 735-740.
- Cavalier, T.C., Lavy, T.L., Mattice, J.D.:
Persistence of selected pesticides in ground-water samples. Ground Water, 29(2), 225-31.

- Cherry, J.A., Gillham, R.W., Anderson, E.G., Johnson, P.E. (1983):
Groundwater Monitoring Devices. Journal of Hydrology. Special Issue, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 63 S. 31-49.
- Cherry, J.A., Johnson, P.E. (1982):
Sumnera multilevel device for monitoring in fractured rock. Ground Water Monitor. Rev., Band: 2, Nr: 3, S.41-44.
- Cherry, J.A. (1983):
Piezometers and Other Permanently-Installed Devices for Groundwater Quality Monitoring. Petroleum Assn. for Conservation of Canadian Env Ground water and Petroleum Hydrocarbons Sym, Piv (41).
- Cherry, R.N. (1965):
A portable sampler for collecting water samples from specific zones in uncased or screened wells. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 525-C, p. C214-C216.
- Chou, S.J., Herzog, B.L., Valkenburg, J.R., Griffin, R.A. (1991):
Optimal time for collecting volatile organic chemical samples from slowly recovering wells. Environmental Geology Notes. Rept. No.: 142, 18 p. Illinois State Geological Survey, Urbana.
- Clark, S.W. (1988):
EPA's proposed lead monitoring requirements. Proc.-Water Qual. Technol. Conf., 16, 719-27.
- Clark, L., Baxter, K.M. (1989):
Groundwater sampling techniques for organic micropollutants; Q.J. Eng. Geol., London, Band: 22, Nr: 2, S.159-168.
- Classen, H.C. 1982:
Guidelines and Techniques for Obtaining Water Samples that accurately represent the Water Chemistry of an Aquifer. U.S. Geological Survey Open File Report 82-1024, 49 pp.
- Close, M.E. (1989):
Effect of serial correction on groundwater quality sampling frequency. Water Resour. Bull., Minneapolis, Band 25, Nr: 3, S.507-515.
- Counterman, R.A., Saines S.J., Krothe, N.C., Shaffer, N.R. (1983):
Effects of well systems on ground-water samples. Abstr. Programs - Geol. Soc. Am. 17th annual meeting of the North-Central Section, Geological Society of America, Madison, Band: 15, Nr: 4; S.252.
- Cohen, R.M., Rabold, R.R. (1988):
Simulation of Sampling and Hydraulic Tests to Assess a Hybrid Monitoring Well Design. Ground Water Monitoring Review, 8, n1, p 51 (9).
- Collins, H.J., Muennich, K. (1991):
Repräsentanz von Wasserproben aus Grundwasserleitern. GWF (Gas- und Wasserfach) Wasser - Abwasser, 132 (10) S. 546-550.
- Cryer, R. (1984):
Two simple devices for stage-activation of pumping water samples. Technical Bulletin, 33. p. 33-41. GeoAbstracts, Norwich, United Kingdom.

- Curran, C.M., Tomson, M.B. (1983):
Leaching of Trace Organics into Water from Five Common Plastics. Ground Water Monitoring Review, Vol. 3, No. 3, S. 68-71.
- Dahlke, H. (1979):
Tiefsaugereinrichtung zur Probenahme aus Pegelrohren oder Probebrunnen. Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau, 30, 223-224.
- Damrath, Kobus, Schoettler, Zipfel, (1979):
Wasserinhaltsstoffe im Grundwasser - Reaktionen, Transportvorgänge und deren Simulation. Umweltbundesamt, Berlin. Berichte, E. Schmidt Verlag, Berlin, S.232.
- Davis, J.W., Carpenter, C.L.:
Aerobic biodegradation of vinyl chloride in groundwater samples. Appl. Environ. Microbiol., 56(12), 3878-80.
- Day, K.W.; Filipek, L.H. (1986):
Comparison of ground-water-sample collection devices; more problems with ceramic-cup lysimeters. Eos, Transactions, American Geophysical Union, 67(44), p. 944.
- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren. Hrsg.: Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- Devlin, J.F. (1987):
Recommendations concerning materials and pumping systems used in the sampling of Groundwater contaminated with volatile organics. Water Pollution Research Journal of Canada, 22(1), p. 65-72.
- Devlin, J.F. (1986):
Evaluation of some of the materials and pumping systems available for use in sampling groundwater contaminated with volatile organics. Proceedings of the Third annual Eastern regional ground water conference. P. 503-526.
- Diehl, H. (1989):
Die Gewässerüberwachung wurde verbessert. Eine neue Gewässergütemeßstation in Bischofsheim am Main. Umweltplanung, Arb.-Umweltschutz, Wiesbaden, Nr: 87, S.41-47.
- DIN EN 25667, Teil 2 (1993): Probenahme; Anleitung zur Probenahmetechnik.
- DIN 38 402, Teil 13 (1984): Allgemeine Angaben (Gruppe A): Probenahme aus Grundwasserleitern (A13).
- DIN 38402, Teil 14 (1986): Allgemeine Angaben (Gruppe A): Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A14).
- DIN 38402, Teil 21 (Entwurf 1990): Allgemeine Grundlagen (Gruppe A): Hinweise zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben.
- Dreher, T. (1991):
LCKW in Grundwasserproben: Verschleppungen durch die Probenahme. Geol. Jb. Hessen, 119, S. 177-189, Wiesbaden.

- Dumouchelle, D.H., Lynch, E.A., Cummings, T.R. (1990):
A literature survey of information on well installation and sample collection procedure used in investigations of ground-water contamination by organic compounds Open-File Report -U.S. Geological Survey. Rept. No.: OF 90-0378, 60 p.
- DVGW-Regelwerk Wasserversorgung:
Entnahme von Wasserproben bei der Wassererschließung. Merkblatt W 112, April 1983; ZfGW- Verlag GmbH.
- DVGW-Regelwerk, W 121, Frankfurt/Main (1988):
Bau und Betrieb von Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen. ZfGW-Verlag, S.19.
- DVGW-Regelwerk, Merkblatt W 121, (1988):
Bau und Betrieb von Meßstellen für Grundwasserstand und Grundwasserbeschaffenheit. ZfGW-Verlag.
- DVWK Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1979):
Empfehlungen zu Umfang, Inhalt und Genauigkeitsanforderungen bei chemischen Grundwasseruntersuchungen. DVWK Regeln zur Wasserwirtschaft, Berlin: Parey, P.,111 10 S.
- DVWK Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1982):
Entnahme von Proben für hydrogeologische Grundwasseruntersuchungen. DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Nr: 203, 32 S, Hamburg und Berlin.
- DVWK Mitt. Jahresber., Bonn, (1985):
Jahresbericht der Fachgremien FG 3: Grundwasser, FA 3.6 "Grundwassermeßgeräte". Nr: 8, S.125-126.
- DVWK Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1985):
Water Sampling and Chemical Analysis for Groundwater Investigations. DVWK Bulletin 15, 83 S., Hamburg/Berlin.
- DVWK Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau, (1988):
Grundsätze für Rohwasseruntersuchungen. DVWK-Regelwerk N 254, Technische Mitteilungen. Hinweise, Bonn.
- DVWK Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau, (1989):
Grundwasser - Redoxpotentialmessung und Probenahmegeräte. DVWK-Schriften Nr .84, Hamburg.
- DVWK Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1990):
Einflüsse von Meßstellenausbau und Pumpenmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe. DVWK-Mitteilungen Heft 20, Hamburg.
- DVWK Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1992):
Entnahme und Untersuchung von Grundwasserproben-DVWK Fachausschuß Grundwasserchemie. DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft 128/1992.
- Edge, R. W., Cordry, K. (1989):
The Hydropunch: an in situ sampling tool for collecting ground water from unconsolidated sediments. Ground Water Monitoring Review, 9(3). p. 177-183.
- Ehrenzeller, J.L., Baker, F.G., Keys, V.E. (1991):
Using cone penetrometer and hydropunch methods to collect reconnaissance ground water samples. Ground Water Management, 5. p. 733-746.

- EPA U.S. Environmental Protection Agency (1980):
Procedures Manual for Ground Water Monitoring at Solid Waste Disposal Facilities. SW 611, Washington, DC.
- EPA U.S. Environmental Protection Agency (1982):
Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater. EPA/600/4-82/029, 402 pp.
- EPA U.S. Environmental Protection Agency (1986):
RCRA Ground-Water Monitoring Technical Enforcement Guidance Document. OSWER 9950. 1, 207 pp.
- EPA U.S. Environmental Protection Agency (1991):
Compendium of ERT Groundwater Sampling Procedures, 1991 a. EPA/504/p - 91/007, 63 pp.
- EPA U.S. Environmental Protection Agency (1991):
Handbook: Ground Water Volume II: Methodology, 1991 b. EPA/625/6 - 90/016b, 141 pp.
- Everett, L.G. (1981):
Monitoring in the zone of saturation. Ground Water Monitor. Rev., Band: 1, Nr: 1, 38-41.
- Feldmann, C. (1990):
Procedures for preservation of lead in drinking water. Report, Order No. PB90-271974, 30 pp. Avail. NTIS. Gov. Rep. Announce. 90(24).
- Fernandez, M.Jr. (1979):
Variation in pH of ground-water samples collected with centrifugal and peristaltic pumps. Florida Academy of Sciences, Orlando, 42, Supplement 1.
- Fetter, W.Jr. (1983):
Potential sources of contamination in ground-water monitoring. Ground Water Monitor. Rev., Band: 3, Nr: 2, S.60-64.
- Fetter, C.W., Griffin, R.A. (1988):
Field verification of noncontaminating methodology for installation of monitoring wells and collection of ground water samples. Proceedings of the National Outdoor Action Conference on Aquifer. Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods, 2., p. 437-444.
- Fitzgerald, K.K., Webb, W.E., Schroder, L.J. (1991):
Variation in reported values for selected water-quality constituents and properties caused by sample collection and processing. Am. Water Resour. Assn., Wis. Sect., United States. Conference: Environmental threats to Wisconsin's water resources, p.6.
- Frank, K. H. (1985):
Besiedlung und Schädigung von Kunststoffen durch Mikroorganismen. Forum Mikrobiologie, 8, H. 6, S. 339-345.
- Fresenius, W., Quentin, K.E., Schneider, W. (1988):
Water analysis. A practical guide to physicochemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance. Berlin u.A., Springer.

- Funk, W. (1977):
Konservierung von Proben zur späteren Analytik im Laboratorium. Vom Wasser, Bd. 48, S. 75-87.
- Garvis, D.G., Stuermer, D.H. (1980):
A Well-Head Instrument Package for Multi-Parameter Measurement During Well Water Sampling. Water-Research, v14, n10, p1525 (3).
- Gass, T.E., Barker, J.F., Dickhout, R., Fyfe, J.S. (1991):
Test results of the Grundfos ground-water sampling pump. Ground Water Management, 5. p. 553-565.
- GdCh Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium, 40 (1992), Nr. 12:
M 1 - M 32: Probenahme.
- Gerschler, L.J. (1992):
Probleme der Vorbehandlung von Wasserproben der Grundwasserüberwachung für die Untersuchung auf organische Spurenstoffe. Technische Universität Braunschweig, Institut für Stadtbauwesen, Anthropogene Einflüsse auf die Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen. 34 S.305-319.
- Gibb, J.P., Schuller, R.M., Griffin, R.A. (1980):
Monitoring Well Sampling and Preservation Techniques. Presented at EPA Disposal of Hazardous Waste 6th Research Sym, p31 (8).
- Gibb, J.P., Schuller, R.M., Griffon, R.A. (1981):
Procedures for the Collection of Representative Water Quality Data from Monitoring Wells. Illinois State Water Survey and Geological Survey Cooperative Ground Water Report No. 7, 1981.
- Gibbons, R.D., Baker, J. (1991):
The Properties of Various Statistical Prediction Intervals for Ground-Water Detection Monitoring. J. Env. Science and Health Env. Science and Engineering, A26, n4, p535(18).
- Gibbons, R.D. (1990):
A general statistical procedure for ground-water detection monitoring at waste disposal facilities. Ground Water, 28(2), 235-43.
- Gibs, J., Imbrigiotta, T.E. (1990):
Well-Purging Criteria for Sampling Purgeable Organic Compounds. Ground-Water, 28, n1, p68 (11).
- Giddings, T., Nielsen, D.M. (1983):
Bore-volume purging to improve monitoring well performance; an often mandated myth. Proc. Natl. Symp. Aquifer restor. Ground-Water Monit. National symposium on aquifer restoration and ground-water monitoring, Band: 3, S.253-256.
- Gillham, R.W., Johnson, P.E. (1981):
A positive displacement ground-water sampling device. Ground Water Monitoring Review, 1(2). p. 33-35.
- Gillham, R.W. (1982):
Syringe devices for ground-water sampling. Ground Water Monitoring Review, 2(2). p. 36-39.

- Gillham, R.W., O'Hannesin, S.F.:
Sorption of aromatic hydrocarbons by materials used in construction of ground-water sampling wells. ASTM Spec. Tech. Publ., 1053 (Ground Water Vadose Zone Monit.), 108-22.
- Gradl. (1981):
Leitfaden der Gewässergüte. Probenahme, S.93-99, Oldenbourg Verlag, München.
- Gries, K. (1992):
Bau und Beprobung von Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen. Beobachtung und Kontrolle des Grundwassers. BBR Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau, Jg.43, Nr.3, S.115-118, Abb., Lit.
- Grimm-Strele, J. (1983):
Vorschlag für ein Programm zur Untersuchung und Kontrolle der Grundwasserbeschaffenheit im Land Baden-Württemberg. Universität Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie. Schriftenreihe Wasserchemie Karlsruhe, Frankfurt am Main.
- Grosser, P.W., Goodman, A.S. (1985):
Determination of groundwater sampling frequencies through Bayesian decision theory. Civil engineering systems, Jg.2, Nr.4, S.186-194.
- Groth, P. (1982):
Veränderungen im Chemismus des Grundwassers? Beobachtungen an neuen Förderbrunnen des Wasserwerkes Liebenau II (Nienburg/Weser) während sechs Betriebsjahren. Veröff. Inst. Stadtbauwesen, Braunschweig, Nr: 34, S.189-214.
- Gudernatsch, H. (1983):
Die Probenahme als wesentlicher Bestandteil der Wasser-und Abwasseranalytik. Vom Wasser, (60) S. 95-105.
- Haldorsen, O. (1989):
Hand Pump Corrosion in Deep Boreholes: a Case Study on Implementation of Groundwater Supplies in a Developing Country. Aqua J. Water Supply Research and Technology, v38, n2, p114 (4).
- Hamlin, S.N. (1989):
Preservation of samples for dissolved mercury. Water resour. Bull., Minneapolis, Band: 25, Nr: 2, S.255-262.
- Heimes, F.J., Luckey, R.R., Stephens, D.M. (1986):
Evaluation of sampling methods used to estimate irrigation pumpage in Chase, Dundy, and Perkins counties, Nebraska. Water-Resources Investigations. 27 p. U.S. Geological Survey.
- Hennig, J.D. (1986):
Gedanken zum Bau und zur Beprobung von Grundwassermeßstellen. ndz. Neue Deliwa-Zeitschrift, Jg.37, Nr.5, S.181-182, 184-189.
- Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden:
Richtlinie zum Aufbau und Betrieb eines Grundwasserbeschaffenheitsmeßnetzes in Hessen.
- Hitchman, S.P. (1988):
A collection manifold for multilevel ground-water sampling devices. Ground Water, 26(3). p. 348-349.

- Hochreiter, J.J., Kozinski, J., Lewis, J.C. (1991):
Analysis of quality-assurance samples collected during an investigation of hazardous-waste-disposal facilities in Logan. Township Gloucester County, New Jersey. Open-File Report - U. S. Geological Survey. Rept. No.: OF 91-0225.
- Hofreiter, G. (1977):
Ein Gerät zur Entnahme von Grundwasserproben. GWF (Gas- und Wasserfach) Wasser - Abwasser, 118 (8), S. 384-385.
- Holm, T.R., Gregory, K.G., Barcelona, M.J. (1988):
Oxygen Transfer Through Flexible Tubing and Effects on Ground Water Sampling Results. Ground Water Monit. Rev., 8 (3), 83-89.
- Houghton, R.L., Berger, M.E. (1984):
Effects of Well-Casing Composition and Sampling Method on Apparent Quality of Groundwater. Proceedings of the Forth National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring, May 23-25; National Water Well Association, S. 203-213.
- Hsueh, Y.W., Rajagopal, R.
Modeling ground water quality sampling decisions. Ground Water Monit. Rev., 8(4), 121-34.
- Hulsch, J. (1984):
Grundwassergüteüberwachung. Bundesminister des Innern, Bonn: Grundwasserschutzstrategien und -praktiken in Europa. Seminar, S. 43-56.
- Hunkin, G.G., Reed, T.A., Brand, G.N. (1984):
Some Observations on Field Experiences with Monitoring wells. Ground Water Monit. Review, Vol. 4, S. 43-45.
- Hunter, J.C., Hicks, R.T., Selke, M.W., Appel, J.L. (1987):
Monitor Wells for Depth-Discrete Sampling: a Cost-Effective Alternative Design. EPA et al Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring 1st Natl Conf, Las Vegas, May 18-21, 87, p299(12).
- Huntoon, L.C. (1987):
The use of vertical sampling in determining source locations. Ground Water, 25, Nr: 5, p. 606.
- Imbrigiotta, T.E., Gibs, J., Fusillo, T.V., Kish, G.R. Hochreiter, J.J. (1988):
Field evaluation of seven sampling devices for purgeable organic compounds in ground water. ASTM Special Technical Publication - American Society for Testing and Materials Special Technical Publication, 963.
- Imbrigiotta, T.E., Gibs, J., Fusillo, T.V., Kish, G.R., Hochreiter, J.J. (1991):
Field evaluation of sampling devices for purgeable organic compounds in ground water. Open-File Report - U. S. Geological Survey. Rept. No.: OF 91-0225.
- Imbrigiotta, T.E. (1987):
Field comparison of downhole and surface sampling devices for purgeable organic compounds. Ground Water, 25(5). p. 604.
- Imbrigiotta, T.E., Gibs, J., Pankow, J.F., Rosen, M.E. (1987):
Field comparison of downhole and surface sampling devices for purgeable organic compounds in ground water. Open-File Report (United States Geological Survey. 1978). Rept. No.: OF 87-0109.

- Imbriotta, T.E., Gibs, J., Fusillo, T.V., Hochreiter, J.J., Kish, G.R. (1988):
organic compounds. Open-File Report (United States Geological Survey. 1978).
Rept. No.: OF 86-0481.
- ISO 5667-1-1980 (E):
Water quality -Sampling-Part 1: Guidance on the design of sampling programmes.
- ISO 5667/3-1985 (E):
Water quality - Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of
samples.
- ISO 5667-2-1991 (E):
Water quality - Sampling - Part 2: Guidance on sampling techniques.
- Janicke, W. (1984):
Sorptionwirkungen von Kunststoffen auf organische Wasserinhaltsstoffe. Z.
Wasser-Abwasser-Forsch. 17, S. 7-11.
- Johnson, R.L., Pankow, J.F., Cherry, J.A. (1987):
Design of a ground-water sampler for collecting volatile organics and dissolved
gases in small-diameter wells. Ground Water, 25(4). p. 448-454.
- Jordan, H., Kleczkowski, A., Pietras, J., Witczak, S., Tischer, W. (1987):
Methodik und Anwendungsbeispiele von kleindimensionalen Probenahmegegeräten
für Grundwasseruntersuchungen. Z. Angew. Geol., 25(2-3). p. 84-90.
- Jordan, H.P. (1987):
Geräte, Methoden und Beobachtungsprogramme für die Grundwasserüberwa-
chung nach Qualität und Quantität. Wasserwirtschaft - Wassertechnik, 37 (6) S.
131-132.
- Kaess, W. (1987):
Eine vielseitig verwendbare Kleinstpumpe für hydrologische Zwecke. GWF
(Gas- und Wasserfach) Wasser - Abwasser, 119 (2), S. 81-82.
- Kaess, W. (1989):
Grundwasser-Entnahmegegeräte. Zusammenstellung von Gegeräten für die Grundwas-
serentnahme zum Zweck der Qualitativen Untersuchung. Schriftenr. Dtsch. Verb.
Wasserwirtsch. Kulturbau, Hamburg Berlin, Nr: 84, S.119-172.
- Kaleris, V. (1992):
Strömungen zu Grundwassermessstellen mit langen Filterstrecken bei der Gewinnung
durchflussgewichteter Mischproben. Wasserwirtschaft (DE), Jg.82, Nr.1, S.5-11.
- Kaplan, E., Banerjee, S., Ronen, D., Magaritz, M., Machlin, A., Sosnow, M., Koglin, E. (1991):
Multilayer Sampling in the Water-Table Region of a Sandy Aquifer.
Ground-Water, v29, n2, p191(8).
- Kearl, P.M., Korte, N.E., Cronk, T.A. (1992):
Suggested modifications to ground water sampling procedures based on observa-
tions from the colloidal borescope. Ground Water Monit. Rev., 12(2), 155-61.
- Keely, J.F., Boateng, K. (1987):
Monitoring well installation, purging, and sampling techniques; part 1, conceptua-
lizations. Ground Water, Band: 25, Nr: 3, S.300-313.

- Keely, J.F., Tsang, C.F. (1983):
Velocity plots and capture zones of pumping centers for ground-water investigations. *Ground Water*, Band: 21, Nr: 6, S.701-714.
- Keely, J.F., Boateng, K. (1987):
Monitoring well installation, purging, and sampling techniques; part 2, case histories. *Ground Water*, Band: 25, Nr: 4, S.427-439.
- Keely, J.F. (1982):
Chemical time-series sampling. *Ground Water Monitor. Rev.*, Band 2 Nr.4, S.29-38.
- Keely, J.F., Wolf, F. (1983):
Field applications of chemical time-series sampling. *Ground Water Monitor. Rev.*, Band: 3, Nr: 4, S.20-33.
- Keith, S.J., Wilson, L.G., Fitch, H.R., Esposito, D.M. (1983):
Sources of spatial-temporal variability in ground-water quality data and methods of control. *Ground Water Monitor. Rev.* Band 3, Nr: 2, S.21-32.
- Kelly, W.E., Bogardi, I., Bardossy, A. (1987):
Evaluation and design of combined networks for groundwater pollution monitoring. *Proc.Inf.-Comm.Hydrol.Res.T.N.O.*, The Hague, Band: 38, S.215-224.
- Kobus, H. (1992):
Untersuchungen zur Bohrlochhydraulik: die Bedeutung von Meßstellenausbau, Bohrlochmessverfahren und Probenahmetechnik für die Gewinnung und Interpretation von Grundwassermeßdaten. *Mitt.-Inst.Wasserb.Univ.Stuttg.*, Stuttgart, Nr: 66, S.185-212.
- Kötter, K. (1974):
Erhöhte Koloniezahlen im Trinkwasser als Folge ungeeigneter Probenahmestellen. *Gwf-Wasser/Abwasser* 115, H. 9, S. 406-410.
- Konikow, L.F. (1981):
Influence of well water quality variability on sampling decisions and monitoring discussion. *Water resour. Bull. (Urbana)*, Band: 17, Nr: 1, S.145-146.
- Koopman, F.C. (1979):
Downhole pumps for water sampling in small diameter wells. *U.S. Geol. Surv., Open-File Rep.*, (79-1264). 67p.
- Korte, N.E., Kearl, P.M. (1991):
The Utility of Multiple-Completion Monitoring Wells for Describing a Solvent Plume. *Ground-Water-Monitoring-Review*, v11, n2, p153(4).
- Kretzer, H. (1992):
Eine Methode zur tiefenorientierten Beprobung von Grund-und Bodenwasser. *Wasser und Boden*, Jg.44, Nr.2, S.77-78,89.
- Krishnayya, A.V., Carss, J.G., Agar, J.G., Dickhout, R.D., Barker, J.F. (1991):
An evaluation of analytical variability of volatile organics in ground water. *Ground Water Manage.*, 89-105.
- Kritzner, W. (1992):
Verfahren und Techniken zur Entnahme repräsentativer teufenorientierter Grundwasserproben. *Wasserwirtschaft*, 82 (1) S. 13-17.

- Kull, T.P. (1984):
Untersuchungen zum Infiltrationsverhalten anorganischer Komponenten aus einem Fluß ins Grundwasser. Inauguraldissertation an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern.
- Kussmaul, H. (1987):
Probleme der repräsentativen Entnahme von Wasserproben aus Tiefbohrungen. Vom Wasser, 68 S. 125-134.
- LAGA: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen - PN 1/75 -Entnahme von Wasserproben MuA 43. Lfg. II/77.
- LAWA Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Entwurf Stand April 1993):
AQS-Merkblatt P-8/2 zu den Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen.
- LAWA Länderarbeitsgemeinschaft Wasser:
AQS-Merkblatt A-2 (Kontrollkarten), A-4 (Plausibilitätskontrolle).
- LAWA Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1982):
Grundwasser - Richtlinien für Beobachtung und Auswertung: Teil 1 - Grundwasserstand.
- LAWA Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1987):
Grundwasser - Richtlinien für Beobachtung und Auswertung: Teil 2 - Grundwassertemperatur.
- LAWA Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1992):
Grundwasser - Richtlinien für Beobachtung und Auswertung: Teil 3 - Grundwasserbeschaffenheit. Entwurf vom November 1992.
- Larson, D. (1981):
Small monitoring well sampling device available. Johnson Drillers Journal, 53(4). p. 10.
- Lerner, D.L., Teutsch, G. (1993):
Recommendations for level determined sampling in wells
Journal of Hydrology (im Druck).
- Licht, K., Jonk, B., Birkhahn, J., Scharf, H., Spieles, M., Kochler, P., Winnefeld, C., Kulick, I.: Kontamination und Verluste - Ursachen für systematische Fehler in der anorganischen Spurenanalyse Carl Zeiss, Jena.
- Liikala, T.L., Daly, D.S., Toste, A.P. (1988):
An evaluation of the effects of well construction materials and ground-water sampling equipment on concentrations of volatile organic compounds. Report, PNL-6585; Order No. DE88014685, 26 pp. Avail. NTIS, From: Energy Res. Abstr.
- Lloyd, J.W., Heathcote, J.A. (1985):
4 Hydrochemical parameter measurement and sample collection. Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater. J.W.Lloyd, J.A.Heathcote. Oxford: Clarendon Press, S.56-90.

- Loercher, K.P. (1992):
Chlororganische Verbindungen. Charakteristik-Probenahme-Analytik. Galvano-
technik, 83 (6) S. 2055-2060.
- Loux, N.T, Garrison, A.W., Chafin, C.R. (1990):
Acquisition and Analysis of Groundwater/Aquifer Samples: Current Technology
and the Trade Off Between Quality Assurance and Practical Considerations. Intl.
J. Env. Analytical Chemistry, 38, p231(23).
- Luckner, L., Nestler, W., Nitsche, C., Altmann, H.J., Rohrbach, L. (1989):
Teufengerechte Wasserdruckmessung und repräsentative Wasserprobenahme mit
neuer Technik. Boden- und Grundwasserüberwachung. BBR Brunnenbau, Bau
von Wasserwerken, Rohrleitungsbau, Jg.40, Nr.5, S.261-264.
- Luckner, L., Nitsche, C., Eichhorn, D. (1992):
Das SGM-System. Eine neue Technik und Technologie zur Boden- und Grund-
wasserüberwachung in Deutschland. Geowissenschaften, 10 (2) S. 37-44.
- Luhdorff, E.E., Scalmanini, J.C., Nielsen, D.E. (1982):
Selection of drilling method, well design and sampling equipment for wells to
monitor organic contamination. Proceedings of the second national symposium on
aquifer restoration and ground water monitoring, S.359-365.
- Luo, Y., Hobbs, B.F. (1991):
A General Framework for Monitoring and Control of Groundwater Contamina-
tion. AWRA Surface and Ground Water Quality Sym, Cleveland, 183(16).
- LWA- Materialien 7/89:
Leitfaden zur Grundwasseruntersuchung bei Altablagerungen und Altstandorten.
Düsseldorf.
- LWA- Materialien 1/91:
Probenahme bei Altlasten; Referate der Fortbildungsveranstaltung des Landes-amtes
für Wasser und Abfall NRW am 3./4.05 1990 im KFAA Essen-Heidhausen.
- Mart, L. (1979):
Prevention of contamination and other accuracy risks in voltametric trace metal
analysis of natural waters Fresenius Z.f.Anal. Chem. 296, 350 – 357.
- Martin, G.N. (1967):
Water sampling from unpumped wells with static water levels deeper than 10 me-
ters. Journal of Hydrology, 31 (1) S. 41-45.
- McBean, E.A., Rovers, F.A. (1985):
Analysis of Variances as Determined from Replicates VS. Successive Sampling.
Ground Water Monitoring Review, 5, n3, p61(4).
- Mc Alaray, T.A., Barker, J.F. (1987):
Volatilization Losses of Organics During Ground Water Sampling from Low
Permeability Materials. Ground Water Monit. Review, Vol.7, S. 63-68.
- McDonald, C.L., Gibs, J., Ehlke, T.A., Koehnlein, S.A. (1990):
Preservation of volatile aromatic hydrocarbons with silver salts. Proc.-Water Qual.
Technol. Conf., (Pt. 2), 995-1008.

- Means, J.C., Wijayaratne, R. (1982):
Role of Natural Colloids in the Transport of Hydrophobic Pollutants. *Science* 215 (19): 968-970.
- Mevius, W. (1986):
Entnahme von Wasserproben. *Fachliche Berichte Hamburger Wasserwerke*, 5 (1) S. 14-20.
- Mickam, J.T., Bellandi, R., Tiff, E.C.
Equipment decontamination procedures for ground water and vadose zone monitoring programs: status and prospects. *Ground Water Monit. Rev.*, 9(2), 100-21.
- Miles, D.L., Cook, J.M. (1981):
Chemical aspects of the collection and evaluation of data on the quality of groundwater. Duijvenbooden, W. van; Glasbergen, P.; Lelyveld, H. van *Quality of Groundwater. Proceedings of an International Symposium, Studies in Environmental Science, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing*, 17 S.725-731.
- Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg (Herausgeber), (1989):
"Handbuch Hydrologie Baden-Württemberg: Grundwasserüberwachungsprogramm-Konzept und Grundsatzpapiere", Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe.
- Minning, R.C., Nielsen, D.N. (1982):
Monitoring well design and installation. *Proceedings of the second national symposium on aquifer restoration and ground water monitoring, second national symposium on aquifer restoration and ground water monitoring*, S.194-197.
- Morrison, R.D. (1989):
A closed system sample transfer device for volatile organic compounds. *Water Resources Bulletin (Urbana)*, 25(3). p.637-640.
- Munch, D.J., Frebis, C.P. (1992):
Analyte Stability Studies Conducted During the National Pesticide Survey. *Env-Science-and-Technology*, v26, n5, p921(5).
- Muska, C.F., Colven, W.P., Jones, V.D., Scogin, J.T., Looney, B.B., Price, V. , (1986):
Field evaluation of ground water sampling devices for volatile organic compounds. *Proceedings of the National Symposium on Aquifer Restoration and Ground-Water Monitoring*, 6. p. 235-246.
- Nacht, S.J. (1983):
Monitoring sampling protocol considerations. *Ground water monitor. Rev.*, Band 3, Nr: 3, S.23-29.
- Nash, R.G, Helling, C.S., Ragone, S.E., Leslie, A.R. (1990):
Groundwater Residue Sampling: Overview of the Approach Taken by Government Agencies. *ACS-Groundwater-Residue-Sampling-Design-Sym*, Boston, p1(16).
- Nelson, E.D., Ward, R.C. (1981):
Statistical considerations and sampling techniques for ground-water quality monitoring. *Ground water*, Band: 19, Nr: 6, Ss.617-625.
- Nerger, M., Hagendorf, U., Leschber, R., Milde, G. (1987):
Strategies for the control of underground contamination by chlorinated hydrocarbon solvents. *Proc.Inf.-Comm.Hydrol.Res.T.N.O.*, The hague, Band: 38, S.809-819.

- Neumayr, V. (1984):
Zur Entnahme von Grundwasserproben. Angeletti, G.; Bjoerseth, A. Analysis of Organic Micropollutants in Water, Dordrecht: Reidel, D., S. 5-14.
- Newton, J. (1989):
Groundwater Investigation and Monitoring. Pollution Engineering, 21, n7, p60(8).
- Nielsen, D.M., Yeates, G.L. (1985):
A Comparison of Sampling Mechanisms Available for Small-Diameter, Ground Water Monitoring Wells. Ground Water Monitoring Review, v5, n2, p83(17).
- Nielsen, D.M. (ed.) 1991:
Practical Handbook of Groundwater Monitoring. Lewis Publishers, Michigan, 717 pp.
- Nightingale, H.L., Bianchi, W.C. (1979):
Influence of Well Water Quality Variability on Sampling Decisions and Monitoring. Water Resources B, 15, n5, p1394 (14).
- Ogawa, I., Junk, G.A., Svec, H.J. (1981):
Degradation of Aromatic Compounds in Groundwater and Methods of Sample Preservation. Talanta, 28 (10), S. 725-729.
- Oswald, T., Loenert, E.P. (1990):
Probenahme aus Multilevel-Brunnen. Geowissenschaften (Weinh., Z.), Band: 8, Nr: 3, S.61-62.
- Palmer, C.D. (1987):
Potential for solute retardation on monitoring well sand packs and its effect on purging requirements for ground-water sampling. Ground Water; Band: 25, Nr: 5, S.606.
- Panko, A.W., Barth, P. (1988):
Chemical stability prior to ground-water sampling: a review of current well purging methods. ASTM Spec. Tech. Publ., 963 (Ground-Water Contam.), 232-239.
- Pankow, J.F., Isabelle, L.M., Hewetson, J.P., Cherry, J.A. (1985):
A tube and cartridge method for down-hole sampling for trace organic compounds in ground water. Ground water, Band: 23, Nr: 6, S.775-782.
- Parker, J.M., Perkins, M.A., Foster, S.S.D. (1983):
Groundwater quality stratification - its relevance to sampling strategy. Proc.Int.Comm.Hydrol.Res.Tno., The Hague, Band: 31, S.43-54.
- Parker, L.V.
The effect of latex gloves and nylon cord on ground water sample quality. Comments. Ground Water Monit. Rev., 11(4), 167-8.
- Patzke, J.A. (1989):
Recommended preparation procedures for ground water samples prior to analysis for inorganic constituents. Proceedings of the National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods, 3. p. 431-445.
- Pearsall, K.A., Eckhardt, D.A. (1987):
Effects of Selected Sampling Equipment and Procedures on the Concentrations of Trichloroethylene and Related Compounds in Ground Water Samples. Ground Water Monitoring Review, 7, n2, p64(10).

- Pelig, B.K.B. (1992):
Effect of Groundwater on Galvanized Pump Materials "the Oyibi Experience".
Env Technology, 13, n7, p679(7).
- Pestemer, W., Nordmeyer, H. (1988):
Sorption von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln an unterschiedlichen Schlauchmaterialien. Zentralblatt für Bakteriologie, Mikrobiologie und Hygiene, B, 186, 375-379.
- Pickens, J.F., Cherry, J.A., Coupland, R.M., Grisak, G.E., Merritt, W.F., (1978):
A multilevel device for ground-water sampling. Ground Water Monitoring Review, 1(1). p.48-51.
- Pickens, J.F., Cherry, J.A., Grisak, G.E., Merritt, W.F., Risto, B.A. (1987):
A multilevel device for ground-water sampling and piezometric monitoring. Ground Water, 16(5). p.322-327.
- Pionke, H.B., Urban, J.B. (1979):
Sampling the Chemistry of Shallow Aquifer Systems: a Case Study. Ground Water Monitoring Review, 7, n2, p79(10).
- Pionke, H.B., Urban, J.B., Gburek, W.J., Rogowski, A.S., Schnabel, R.R. (1990):
Sampling Groundwater in a Northeastern U.S. Watershed. ACS Groundwater Residue Sampling Design Sym, Boston, p222(20).
- Plumb, Jr.R.H. (1987):
A Comparison of Ground Water Monitoring Data from CERCLA and RCRA Sites. Ground Water Monitoring Review, 7, n4, p94(7).
- Pohlmann, K.F., Hess, J.W. (1988):
Generalized ground water sampling device matrix. Ground Water Monitoring Review, 8(4). p.82-84.
- Poprawski, L., Kryza, J. (1987):
Complex 2, contribution 18: relationship between the method of water sampling in test wells and the results of determination of main hydrochemical constituents. Kongress "Groundwater Monitoring and Management" 1987 Dresden, S.1-13.
- Prohaska, W. (1984):
Bemerkungen zur Wasserprobennahme bei hydrogeologischen Untersuchungen. Karst bull., Wien, Band: 4, Nr: 1, S.1-4.
- Puls, R.W., Barcelona, M.J.
Filtration of ground water samples for metals analysis. Hazard. Waste Hazard. Mater., 6(4), 385-93.
- Puls, R.W., Powell, R.M.
Acquisition of representative ground water quality samples for metals. Ground Water Monit. Rev., 12(3), 167-76.
- Puls, R.W., Barcelona, M.J. (1989):
Ground Water Sampling for Metals Analyses. EPA Superfund Ground Water Issue EPA/540/4-89/001.
- Puls, R.W., Eychaner, J.H. (1990):
Sampling of ground water for inorganics; pumping rate, filtration, and oxidation effects. Proceedings of the National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods, 4., p. 313-327.

- Puls, R.W., Eychaner, J.H., Powell, R.M. (1991):
Colloidal-facilitated transport of inorganic contaminants in ground water. Part 1. Sampling considerations. Report, EPA/600/M-90/023; Order No. PB91-168419, 12 pp. Avail. NTIS.
- Puls, R.W., Barcelona, M.J. (1991):
Ground water sampling for metals analyses. Superfund ground water issue. Report, EPA/540/4-89/001; Order No. PB91-133249, 8 pp. Avail. NTIS.
- Puls, R.W., Clark, D.A., Bledsoe, B., Powell, R.M., Paul, C.J. (1992):
Metals in Groundwater: Sampling Artifacts and Reproducibility. Hazardous Waste and Hazardous Materials, 9, n2, p149(14).
- Puls, R.W., Powell, R. M. (1992):
Acquisition of representative ground water quality samples for metals. Ground Water Monit. Rev., 12 (3). 167-76.
- Rajagopal, R. (1986):
Conceptual Design for a Groundwater Quality Monitoring Strategy. Env-Professional, v8, n3, p244(21).
- Rajagopal, R., Williams, L.R.:
Economics of sample compositing as a screening tool in ground water quality monitoring. Ground Water Monit. Rev., 9(1), 186-92.
- Rappe, C., Kjeller, L.O., Kulp, S.E.:
Sampling and analysis of PCDDs and PCDFs in surface water and drinking water at 0.001 ppq levels. Organohalogen Compd., 2(EPRI PCB-Semin., Anal., AQ/QC, Brominated Compd., Short-Chain Aliphatics), 207-10.
- Reynolds, G.W., Gillham, R.W. (1985):
Absorption of Halogenated Organic Compounds by Polymer Materials Commonly Used in Ground Water Monitoring. Proceedings of the Second Annual Canadian/American Conference on Hydrogeology: Hazardous Wastes in Ground Water.
- Rehtlane, E., Patton, F.D., Nielsen, D.M. (1982):
Multiple port piezometers vs. Standpipe piezometers; an economic comparison. Proceedings of the second national symposium on aquifer restoration and ground water monitoring, S.287-295.
- Reilly, T.E. (1990):
Flow system considerations in collection and interpretation of ground-water quality samples. Ground Water, 28(5). p. 787.
- Remmler, F. (1990):
Einflüsse von Meßstellenausbau und Pumpenmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe. DVWK-Mitteilungen Heft 20.
- Remmler, F. (1992):
Repräsentativitätsverluste von Grundwasserproben durch Materialeinflüsse. Wasser und Boden. Beilage DVWK-Nachrichten, (121) S.15-16.
- Remmler, F., Schoettler, U. (1990):
Veränderung von Grundwasserproben durch Materialeinflüsse von Meßstellenausbau und Probenahmegeräten. Vom Wasser, 74 S. 207-227.

- Renner, D.E. (1991):
The preparation and implementation of a ground-water sampling and analysis plan *Ground Water Management*, 5., p. 829-843.
- Riha, M. (1982):
Multistage sampling and testing of groundwater - a prerequisite for maximum utilization of aquifer systems. *Sci. Total Environ.*, Band: 21, S. 267-271.
- Rivett, M.O., Lerner, D.N., Lloyd, J.W. (1990):
Temporal Variations of Chlorinated Solvents in Abstraction Wells. *Ground Water Monitoring Review*, 10, n4, p127(7).
- Robbins, G.A., Bristol, R.D., Hayden, J.M., Stuart, J.D. (1989):
Mass continuity and distribution implications for collection of representative ground water samples from monitoring wells. *Proceedings of the conference on Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water; prevention, detection and restoration*, p.125-139.
- Robbins, G.A., Martin-Hayden, J.M. (1991):
Mass Balance Evaluation of Monitoring Well Purging: Part I. Theoretical Models and Implications for Representative Sampling. *J Contaminant Hydrology*, 8, n3-4, p203(22).
- Robertson, W.D., Cherry, J.A., Sudicky, E.A. (1991):
Ground-Water Contamination from Two Small Septic Systems on Sand Aquifers. *Ground Water*, 29, n1, p82(11).
- Robin, M.J.L., Dytynyshyn, D.J., Sweeney, S.J. (1982):
Two gasdrive sampling devices. *Ground Water Monitoring Review*, 2(1). p.63-66.
- Roelle, R. (1987):
Flüssigkeitsprobenheber für den Einsatz in der Wasser- und Abwassertechnik. *Wasserwirtschaft*, 77 (9) S. 494-496.
- Ronen, G., Kanfi, Y. (1981):
Frequent Variations in the Chemical Quality of Groundwater -a Monitoring Problem. *Science of the Total Env*, 21, p273 (6).
- Ronen, D., Magaritz, M., Kanfi, Y., Garner, G. (1985):
Monitoring of groundwater quality: a new approach. *IAHS-AISH Publ.*, Band: 153, S.311-315.
- Rose, S., Long, A.(1988):
Monitoring Dissolved Oxygen in Ground Water: Some Basic Considerations. *Ground Water Monit. Rev.*, 8 (1), 93-7.
- Rosen, M.E., Pankow, J.F., Gibs, J., Imbrigiotta, T.E. (1992):
Comparison of downhole and surface sampling for the determination of volatile organic compounds (VOCs) in ground water. *Ground Water Monit. Rev.*, 12(1), 126-33.
- Roux, P.H., Balu, K., Bennett, R. (1991):
A Large-Scale Retrospective Ground Water Monitoring Study for Metolachlor. *Ground Water Monitoring Review*, 11, n3, p104(11).
- Roux, P.H., Hall, R.L., Ross, R.H. (1991):
Small-Scale Retrospective Ground Water Monitoring Study for Simazine in Different Hydrogeological Settings. *Ground Water Monitoring Review*, 11, n3, p173(9).

- Rump, H.H., Pogoda, P. (1986):
Entnahme von Wasserproben aus Tiefbrunnen. Technische Hochschule Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft: Probenahme und Probenvorbereitung für die anorganische und organische Spurenanalytik in Wässern und Schlämmen.
- Russell, D.L. (1987):
Understanding Groundwater Monitoring. Chemical Engineering, 94, n15, p101(5).
- Ruthenberg, K. (1989):
Untersuchungen zur Probenvorbereitung und Erfassung organischer Wasserinhaltsstoffe mit Hilfe der Gaschromatographie / Massenspektrometrie in der Umweltanalytik. 122 S.
- Ryan, J.J.:
Sampling of drinking-waters containing low suspended solids. IARC Sci. Publ., 108 (Environ. Carcinog. Methods Anal. Exposure Meas., Vol. 11), 199-203.
- Saines, M., Nelson, J.D., Ward, R.C. (1982):
Statistical considerations and sampling techniques for ground-water quality monitoring-discussion and reply. Ground Water, Band: 20, Nr: 4, S.494-495.
- Scalf, M.F., McNabb, J.F., Dunlap, W.J., Cosby, R.L., Fryberger, J.S. (1981):
Manual of Ground-Water Sampling Procedures. U.S. EPA, Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.
- Scharnhors, N.L. (1982):
Defining an optimum pumping time requirement for sampling ground-water wells on the Hanford Site. Rept. No.: PNL-4192. 25 p. Availability: NTIS, Springfield, VA, United States.
- Schechter, A. (1987):
Transient Liver Pathology in Patients Consuming Water from a Private Well Contaminated by PCBs from a Submersible Water Pump. Chemosphere, Vol. 16, No.1, S. 37-42.
- Scheibe, T.D., Lettenmaier, D.P. (1989):
Risk-Based Selection of Monitoring Wells for Assessing Agricultural Chemical Contamination of Ground Water. Ground Water Monitoring Review, 9, n4, p98(11).
- Schenk, V. (1987):
Erkundung und Beurteilung der Grundwasserbeschaffenheit als Aufgabe eines Wasserwirtschaftsverbandes. Forum Städte-Hygiene, Jg.38, Nr.4, S.197-201.
- Schenk, V. (1983):
Erfahrungen beim Bau tiefer Grundwassermeßstellen und bei der Bestimmung des Probenahmezeitpunktes. Bohrtechnik, Brunnenbau, Rohrleitungsbau, 34(2), p.51-56.
- Schimon, W. (1990):
Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg. Wertvolle Erfahrung für ein österreichischen Grundwasserkataster. Gas, Wasser, Wärme, 44 (10) S. 389-392.
- Schmidt, K. D. (1982):
How representative are water samples collected from wells? Proceedings of the Second national symposium on aquifer restoration and ground water monitoring p. 117-128.

- Schmidt, K., Nielsen D.M. (1982):
How representative are water samples collected from wells. Proceedings of the second national symposium on aquifer restoration and ground water monitoring, S.117-128.
- Schmitz, R. (1989):
Abpumpkammer zur gezielten Wasserprobenentnahme aus der Filterstrecke eines im Betrieb befindlichen Brunnens. Gesundheits-Ingenieur, 110 (3) S. 143-146.
- Schneider, W. (1980):
Technik der Probenahme von Wasser. Sonderdruck aus: Probenahme Theorie und Praxis. Verlag Chemie, Weinheim.
- Schoeneborn, C. (1982):
Probleme der Schwermetallanalytik - Beispiele aus dem Bereich der Grundwasserüberwachung. Technische Universität Braunschweig, Institut für Stadtbauwesen, Anthropogene Einflüsse auf die Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen. S. 291-304.
- Schoenen, D., Eisert, K.J. (1987):
Eintrag von organischem Nährsubstrat für Mikroorganismen in den Untergrund bei der Brunnenregeneration. BBR. Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau Jg.38, Nr.3, S.109-113.
- Schoenen, D., Wehse, A. (1988):
Mikrobielle Kontamination des Wassers durch Rohr- und Schlauchmaterialien. 1. Mitteilung: Nachweis von Koloniezahlveränderungen. Zbl. Bakt. Hyg. B 186, Vol 2, Nr. 2, S. 108-117.
- Schreiber, G.; Mueller, G.; Herrmann, L. (1985):
Probleme und Technik der Entnahme repräsentativer Wasserproben aus dem Grundwasser. Wasserwirtschaft. Wassertechnik, 35(8). p. 185-186.
- Schreiber, G., Mueller, G., Herrmann, L. (1986):
Zur Entnahme repräsentativer Proben aus dem Grundwasser. Wasserwirtschaft, Wassertechnik Jg.36, Nr.8, S.189-191.
- Schuller, R.M., Gibb, J.P., Griffin, R.A., Nielsen, D. (1981):
Recommended sampling procedures for monitoring wells. Proceedings of the first national ground water quality monitoring. Symposium and exposition S.43-47.
- Schulz, K.P., Brauch, J., Herzer, J., Kaltenbach, D., Schullerer, S. (1991):
Modellhafte Einrichtung eines Grundwassergüte-Meßnetzes in einer ausgewählten Region. 456 S.
- Schulze-Roebbecke, Roland, Weber, Andrea, Fischeder, Regine:
Comparison of decontamination methods for the isolation of mycobacteria from drinking water samples. J. Microbiol. Methods, 14(3), 177-83.
- Seanor, A.M., Brannaka, L.K. (1983):
Efficient sampling techniques. Ground Water Age, Band: 17, Nr: 8, S.41-42.
- Sgambat, J.P., Stedinger, J.R. (1981):
Confidence in ground-water monitoring. Ground Water Monitor. Rev., Band: 1, Nr: 1, S.62-69.
- Signor, D.C. (1978):
Gas-driven pump for ground-water samples. U. S. Geol. Surv., Water-Resour. Invest., (78-72).

- Sinton, L.W. (1986):
A guide to groundwater sampling techniques. Water Soil Misc.Publ., Wellington, nr: 99, S.1-24.
- Smith, R.L., Harvey, R.W., LeBlanc, D.R. (1991):
Importance of Closely Spaced Vertical Sampling in Delineating Chemical and Microbiological Gradients in Groundwater Studies. J. Contaminant Hydrology, 7, n3, p285(15).
- Smolley, M., Kappmeyer, J.C. (1991):
Cone Penetrometer Tests and HydroPunch Sampling: a Screening Technique for Plume Definition. Ground Water Monitoring Review, 11, n2, p101(6).
- Snelting, H. (1979):
Mini-Screen sampling system. Quarterly Report National Institut for Water Supply, Leidescendam.
- Sonntag, Wayne H. (1987):
Comparative test of two sampling devices for obtaining purgeable organic compounds from ground-water wells. Open-File Report (United States Geological Survey. 1978). Rept. No.: OF 87-0109, p. E7-E09.
- Sprenger, F.J. (1978):
Konservierung von Wasserproben. Z.f. Wasser-und Abwasser-Forschung 11. Jahrg. Nr.3/4, S.128-132.
- Spruill, T.B., Kenny, J.F. (1981):
Location of sampling sites and available information on wells sampled in the Kansas ground-water-quality monitoring network, 1976-80. Open-file Rep. (U.S. Geol. Surv. 1978), Nr: 81-0925.
- Stolzenburg, Thomas R., Nichols, David G. (1986):
Effects of filtration method and sampling devices on inorganic chemistry of sampled well water. Proceedings of the National Symposium on Aquifer Restoration and Ground-Water Monitoring, 6, p. 216-234.
- Taylor, K., Hess, J., Mazzella, A., Hayworth, J. (1990):
Comparisons of Three Methods to Determine the Vertical Stratification of Pore Fluids. Ground Water Monitoring Review, 10, n1, p91(5).
- Teutsch, G., Ptak, T. (1989):
The In-Line-Packer-System. A Modular Multilevel Sampler for Collecting Undisturbed Groundwater Samples. Kobus, H.E.; Kinzelbach, W. Contaminant Transport in Groundwater. Proceedings, International Association for Hydraulic Research, Rotterdam, S. 455-456.
- Thomey, Nan, Ogle, Richard, Jackson, Jean (1991):
A comparison of results for samples collected with bailers constructed of different materials. Ground Water Management, 5, p. 577-582.
- Timmons-Robert (1981):
Discussion of "An all-teflon bailer and an air-driven pump for evacuating small-diameter ground water wells" by Daniel F. Buss and Keith E. Bandt, July-August 1981 issue, vol 19, No 4, pp 429-431. Ground Water, Band 19, Nr. 6, S.666-667.
- Tomson, M.B, Hutchins, S., King J.M., Ward C.H. (1980):
A nitrogen powdered continous delivery, all-glass-teflon pumping system for groundwater sampling from below 10 meters. Ground Water, Band: 18, Nr: 5, S.444-446.

- Torstensson, Bengt Arne; Petsonk, Andrew M.:
A hermetically isolated sampling method for ground-water investigations. ASTM Spec. Tech. Publ., 963(Ground-Water Contam.), 274-89.
- Toussaint, B., Puetz, W. (1987):
Erfahrungen mit Eignungsprüfungen von Meßstellen zur Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit. Tl.1. BBR Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau. Jg.38, Nr.9, S.341-343.
- Toussaint, B. (1987):
Erfahrungen mit Eignungsprüfungen von Meßstellen zur Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, 31 (1) S. 1-11.
- Toussaint, B., Pütz, W. (1987):
Eignungsprüfung von Grundwassermeßstellen insbesondere im Zusammenhang mit Programmen zur Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit, in: "Umweltplanung und Umweltschutz", Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt.
- Toussaint, B. (1991):
Probleme mit der Grundwasserbeprobung von Meßstellen. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, 35 (5/6) S. 189-190.
- Toussaint, B. (1989):
Möglichkeiten und Grenzen der Aussagefähigkeit von Boden-, Bodenluft- und Grundwasserproben im Zusammenhang mit CKW-Schadensfällen. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, Jg.33, Nr.5/6, S.150-160.
- United States Environmental Protection Agency (1987):Handbook Groundwater. Office of Research and Development, EPA/625/6-87/016.
- Unwin, Jay, Maltby, Van:
Investigations of techniques for purging ground-water monitoring wells and sampling ground water for volatile organic compounds. ASTM Spec. Tech. Publ., 963 (Ground-Water Contam.), 240-52.
- Urban, James B., Gburek, William J. (1980):
A geologic and flow-system-based rationale for ground-water sampling. ASTM Spec. Tech. Publ., 963 (Ground-Water Contam.), 468-81.
- Urban, D., Schettler, G. (1980):
Untersuchungsergebnisse zur Gewinnung repräsentativer Grundwasserproben für die chemische Analyse aus Pegelbrunnen. Wasserwirtschaft - Wassertechnik, 30 (12) S. 426-430.
- Valentin, F. (1987):
Strömung in Vertikalbrunnen. gwf Wasser-Abwasser 128, H. 5 S. 275-280.
- Van-Berk, W. (1989):
Probenahme bei Altlasten. Grundsätzliche Überlegungen zur Beprobung des Grundwassers. LWA-Materialien, Düsseldorf, NR: 3, S.43-59.
- Varma, M.M, Balram, A., Katz, H.-M. (1984-1985):
Trihalomethanes in Groundwater Systems. J. Env. Systems, 14, n2, p115(11).

- Walker, Mark J.; Porter, Keith S.:
Assessment of pesticides in upstate New York groundwater: results of a 1985-1987 sampling survey. *Ground Water Monit. Rev.*, 10(1), 116-26.
- Wang, Yi Y., Marsden, Paul J., Armstrong, David J.:
Development of standardized methods for the sampling and analysis of chemicals listed under the California Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986 Proc. - & WMA Annu. Meet., 82nd(Vol. 5), 89/76.3, 15 pp.
- Wang, Suya, Stuart, James D., Ke, Huiqiong, Levine, Steven P.:
Analysis of volatile aromatic compounds in gasoline-contaminated groundwater samples by static headspace sampling and high speed gas chromatography. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 14(11), 757-61.
- Webb, Wayne E. (1989):
Considerations in interpreting mercury concentrations in water samples collected by the U.S. Geological Survey. Open-File Report (United States Geological Survey. 1978). Rept. No.: OF 89-0409, p. 106.
- Wegner, Steven J. (1989):
Selected quality assurance data for water samples collected by the U.S. Geological Survey, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho, 1980 to 1988 Water-Resources Investigations. Rept. No.: WRI 89-4168.
- Whitfield, M.S, Thordarson, W., Eshom, E.P. (1984):
Geohydrologic and Drill-Hole Data for Test Well USW H-4, Yucca Mountain, Nye County, Nevada. USGS-Report-Ofr-84-449.
- Wiese, Patrick M.:
Monitoring method for lead in first-draw drinkingwater samples. Proc. - Annu. Conf., Am. Water Works Assoc., (Pt. 2), 1309-13.
- Wilkinson, W.B, Edworthy, K.J. (1981):
Groundwater Quality Monitoring Systems-Money Wasted?. *Science-of-the-Total-Env*, v21, p233 (14).
- Wood, W.W. (1976):
Guidelines for collection and field analysis of ground-water samples for selected unstable constituents. Open-File Report (United States Geological Survey. 1978). Rept. No.: OF 76-0241, 78 p.
- Ziegler, H. (1991):
Sachgerechte Probenahme zur exakten Kontrolle der Grundwasserqualität. *Wasser, Luft und Boden*, 35 (6) S. 38.
- Ziglio, G.; Premazzi, G.; Beltramelli, G.; Giuliani, P.; Peruzzi, E.; Rossi, A.; Zamboni:
Scientific assessment of EC standards for drinkingwater quality. Monitoring, sampling frequency and reference methods of analysis. *Comm. Eur. Communities*, [Rep.] EUR, EUR 13600, 90 pp.
- Zygowski, D.W. (1985):
Beobachtungen zur Kontamination von Wasserproben aus hydrologischen Markierungsversuchen mit Fluoreszenztracern bei Probenahme und Lagerung. *Brunnenbau. Bau von Wasserwerken. Rohrleitungsbau*, 36 (11) S. 419-424.

Reihe

ISSN 0941-780X

ISSN 0946-0264

Handbuch Wasser 3**Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg**

Nr.	Titel	Herausgabe	Preis
1	Rahmenkonzept Grundwasser- meßnetz	1996	,-
2	Ergebnisse der Beprobung 1996	1997	24,00 DM
3	Grundwasserüberwachungsprog- gramm - Einfluß der Probennahme auf die Ergebnisse von LHKW-Befunden	1997	15,00 DM
4	Grundwasserversauerung in Baden-Württemberg	1998	33,00 DM
5	Ergebnisse der Beprobung 1997	1998	24,00 DM
Die Reihe "Handbuch Wasser 3" geht über in die Reihe "Grundwasserschutz" ISSN 1437-0131			
6	Ergebnisse der Beprobung 1998	1999	24,00 DM
7	Pilotprojekt Karlsruhe: Änderungen der Grundwasserbeschaffen- heit auf dem Fließweg unter der Stadt - Auswertung und Ergebnisse -	1999	24,00 DM
8	Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt (Literaturrecherche)	1999	18,00 DM (9,20 Euro)

