

WASSERANALYSEN IM RAHMEN DER SELBSTKONTROLLE: RICHTIG PLANEN UND BEURTEILEN

1. Einleitung: Probenerhebung für Wasseranalysen	2
1.1 Sinn und Zweck der Proben.....	2
1.2 Meteorologische Ereignisse	2
1.3 Bautätigkeit	3
2. Bedeutung der am häufigsten untersuchten Parameter und Interpretation der Analysedaten.....	3
2.1 Wichtige Messwerte und Inhaltsstoffe.....	3
2.2 Unerwünschte Inhaltsstoffe	4
2.3 Mikrobiologische Parameter.....	5
3. Fehlerquellen, welche die Analyse beeinflussen können	7
3.1 Probenahme.....	7
3.2 Messunsicherheiten, Methodvalidierung	7
3.3 Artefakte bei der Analyse	8
4. Beispiele für Massnahmen Aufgrund von Analyse-Resultaten	8
4.1. In 100 ml Wasser hat es Escherichia coli und/oder Enterokokken.....	9
4.2. Im Grundwasser werden über 40 mg/L Nitrat gemessen	9
Literatur	9

INSTITUT BACHEMA

Annette Rust
Dr. Michel Schurter

1. Einleitung: Probenerhebung für Wasseranalysen

1.1 *Sinn und Zweck der Proben*

Proben für die abschliessende Analyse der Wasserqualität sollten so erhoben werden, dass eine gute Übersicht gewährleistet ist und Systemkenntnisse damit erworben werden können.

Einerseits können viele wichtige chemische und mikrobiologische Parameter nur mit Stichproben analysiert werden, andererseits spricht man von einem Monitoring, wenn diese Stichproben gemäss einem zeitlich und örtlich festgelegten Probenahmeplan erhoben werden. Die Probenahmestellen sollte im Rahmen einer Risikoanalyse festgelegt werden. Sie sollten möglichst gute Informationen über allfällige Kontaminationen geben und deren Ausmass über das ganze Netz sollte geben können. Ebenso sollte sich die Anzahl Probenahmen pro Jahr nicht nur auf die abgegebene Menge Wasser oder die Zahl der Verbraucher richten, sondern auch kritische Situationen (Perioden von sehr starken Niederschlägen, Bautätigkeit, renovationsbedürftige Leitungen, etc.) berücksichtigen.

Das Monitoring soll dazu dienen, die Anlage zu überwachen und zu lernen, „Zeichen“ (Veränderungen) richtig zu interpretieren, um schnell reagieren zu können. Chemische und bakteriologische Analysen tragen hauptsächlich dazu bei, den „Charakter“ des produzierten Trinkwassers im Normalzustand kennen zu lernen. Abweichungen deuten auf Probleme hin, die im Idealfall schon vorher durch die Online-Messungen (Durchfluss, Leitfähigkeit) angezeigt werden.

1.2 *Meteorologische Ereignisse*

Anhaltende, starke Niederschläge sind eine häufige Ursache für eine starke Beeinflussung der Wasserqualität insbesondere von Quellen. Durch gezielte Probenahme während und nach solchen extremen Ereignissen und die Analyse der chemischen und bakteriellen Parameter sind notwendig, um den Schwankungsbereich der Wasserinhaltsstoffe kennen zu lernen. Oft liefern Quellen hygienisch einwandfreies Trinkwasser zu trockenen Zeiten, fallen aber bei starken Regenereignissen aus dem Toleranzbereich. Deshalb müssen diese Quellen mit einer Aufbereitung versehen werden (z.B. UV-Anlage), mit einer Trübungsmessung und/oder Messung der Quellschüttung, gekoppelt an automatischen Verwurf. Je nach Quelle kann eine hygienisch-mikrobiologische Verschlechterung des

Quellwassers eher mit der Quellschüttung korrelieren als mit der Trübung (Auckenthaler, A. und Huggenberger, P., 2003).

1.3 Bautätigkeit

Bautätigkeiten am Trinkwassersystem bringen immer Verunreinigungen mit sich. Deshalb ist es wichtig, dass nach der Bautätigkeit die Möglichkeit besteht, den bearbeiteten Bereich gut mit sauberem Trinkwasser zu spülen bevor er ans Netz angeschlossen wird. Vorher sollte zumindest mit einer bakteriologischen Untersuchung abgeklärt werden, ob das Wasser im bearbeiteten Bereich hygienisch einwandfrei ist. Falls mit speziellen Materialien gearbeitet wurde (z.B. Kunststoffe, Lösungsmittel im Einsatz bei Anstrichen) empfiehlt sich auch eine chemische Analyse auf vermutete Komponenten. Dabei können Summenparameter wie der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) hilfreiche Informationen liefern.

2. Bedeutung der am häufigsten untersuchten Parameter und Interpretation der Analysedaten

Ein gutes Trinkwasser enthält nicht möglichst „nichts“ ausser dem Molekül H₂O, sondern es wird durch wichtige Inhaltsstoffe charakterisiert. Um aus den Messresultaten die Qualität eines Wassers ableiten zu können, braucht es Erfahrung, gute Informationen über die geologische und technische Situation der Trinkwasserversorgung und gewisse naturwissenschaftliche Kenntnisse.

2.1 Wichtige Messwerte und Inhaltsstoffe

Der pH-Wert wird hauptsächlich durch die Geologie der Herkunftsregion des Wassers bestimmt und sollte zwischen 6.8-8.2 liegen. Ein gutes Trinkwasser sollte geruchlos, geschmacklos und farblos sein und eine Temperatur von 8 bis 15 °C aufweisen. Die Trübung wird mittels Streuung von Licht gemessen. Die definierten Messbedingungen ergeben die **Nephelometrischen Trübungs-Einheiten** (NTE oder TE/F). Die Leitfähigkeit sollte zwischen 200-800 µS/cm liegen und innerhalb der periodischen Routinemessungen über längere Zeiträume (Jahre) keine grösseren Schwankungen aufweisen.

Die Gesamthärte ist die Summe der Konzentrationen von Ca²⁺ und Mg²⁺. Wenn man das Wasser kocht, fällt das Karbonat in Form von Kalk aus. Der Gesamthärtegehalt zeigt an, ob es im Trinkwassersystem eine hohe Wahrscheinlichkeit für Verkalkung gibt (Figur 1). Sie ist wichtig für die Dosierung von Waschmitteln und die Planung

und Kontrolle von Enthärtungsanlagen.



Figur 1: stark verkalkte
Trinkwasserleitung

Der gelöste, organische Kohlenstoff, DOC (engl.: **d**issolved **o**rganic **c**arbon) ist ein Mass für die Belastung des Wassers mit organischen Stoffen. Der DOC umfasst den Kohlenstoffanteil der organischen Verbindungen, die im Wasser gelöst vorliegen. In einem sauberen Trinkwasser sollte der DOC < 1 mg Kohlenstoff/Liter aufweisen.



Figur 2: Messung des DOC im
Trinkwasser erfolgt mit
chemischer Oxidation und
anschliessender Infrarot-
Detektion.

Erhöhte Chlorid und Sulfat-Werte können geologisch bedingt sein (Salinengebiet bzw. Gips-vorkommen). Wenn diese Parameter in anderen geologischen Gebieten in hohen Konzentrationen gemessen werden, kann man auf Verunreinigung des Trinkwassers durch Düngungsmittel, Abwasser oder Abfalldeponien schliessen.

2.2 Unerwünschte Inhaltsstoffe

Unerwünschte Inhaltsstoffe gelangen durch menschliche Aktivitäten als Verunreinigung ins Trinkwasser. Für sie gibt es Toleranzwerte oder sogar Grenzwerte in der Fremd- und Inhaltstoffverordnung FIV, die nicht überschritten werden dürfen.

Wenn Ammonium und Nitrat gemessen werden, ist dies oft ein Hinweis für eine Belastung des Bodens mit Dünger. Nitrat im Trinkwasser liefert heutzutage einen wesentlichen Beitrag zur Gesamt-Nitrat-Menge in der menschlichen Nahrung,

weshalb beim Überschreiten des Toleranzwertes (40 mg/L) Massnahmen getroffen werden müssen.

Nitrit ist u. A. ein Zerfallsprodukt von Nitrat. Es wird rasch umgewandelt und kommt nur in sehr viel tieferen Konzentrationen vor als Nitrat. Es gilt jedoch als krebserregend, weshalb der Toleranzwert schon bei 0.1 mg/L liegt. Bei Grundwässern im Landwirtschaftsgebiet empfiehlt sich, periodische Nitrat-, Nitrit und Ammonium-Messungen durchzuführen, damit können Verschlechterungen frühzeitig erkannt werden.

In Wasser mit wenig oder keinem Sauerstoff kann zweiwertiges (geogenes) Eisen und Mangan in erhöhter Konzentration gelöst auftreten. Sobald Sauerstoff dazu kommt (Reservoir, Leitungen), werden das gelöste Eisen und Mangan zu unlöslichen Fe- und Mn-Oxiden oxidiert. Die daraus folgenden Ausfällungen können zu unangenehmen Ablagerungen und Biofilmbildungen in Leitungen und Installationen führen. Gelöstes Eisen und Mangan sollten weniger als 0.3 bzw. 0.05 mg/L betragen.

Arsen und Cadmium im Grundwasser können geogen vorkommen. In der Schweiz gelangen sie in der Regel durch Verunreinigungen mit Abwasser ins Trinkwasser. In hohen Konzentrationen können sie verheerende, gesundheitliche Schäden anrichten (Beispiel Arsen in Bangladesh, (NZZ, 2003)).

Triazine (Herbizide) können Infolge Herbizideinsatz in Landwirtschaft und Gartenbau im Grundwasser vorhanden sein. Gewisse Herbizide wie Atrazin und dessen Abbauprodukte lagern sich gut an die Bodenmatrix an und werden schlecht biologisch abgebaut. Deshalb können auch in Böden, die vor langer Zeit mit Atrazin belastet wurden, immer wieder kleinere Mengen ins Trinkwasser gelangen. Die Summe der Herbizide darf 0.5 mg/L nicht überschreiten.

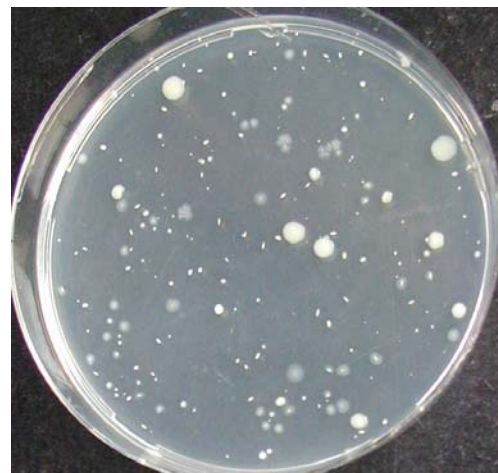
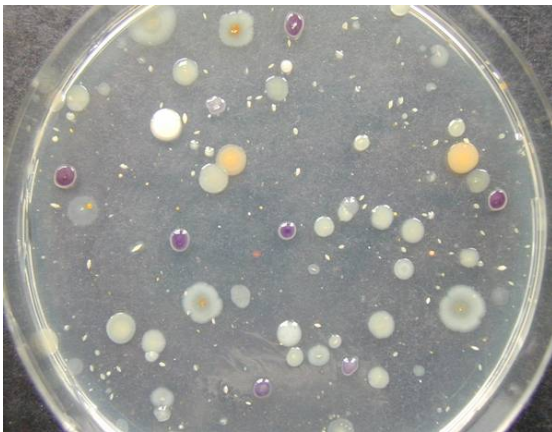
Phenole sind giftige organische Verbindungen, deren Vorkommen ein Hinweis auf Industrieabwasser- oder Altlasten-Sickerwasser-Einfluss darstellt. Sie sollten nicht in höherer Konzentration als 0.01 mg/L nachgewiesen werden, was eine empfindliche Analytik benötigt.

2.3 Mikrobiologische Parameter

Unsere Umwelt ist (fast) nirgends frei von Bakterien, auch nicht das Trinkwasser.

Wenn für Bakterien "günstige" Bedingungen herrschen (viel verwertbarer, organischer Kohlenstoff, Sauerstoff, warme Temperaturen) vermehren sie sich, z.T.

stark. Die Aeroben mesophilen Keime (**AMK**) liefern einen nützlichen Hinweis für den allgemeinen hygienischen Zustand des Wassers (Ist es "abgestanden"?, Funktioniert die Aufbereitung?, etc.). Im Netzwasser sollten die AMK 300 „Kolonie-bildende Einheiten“ nicht überschreiten. Die Erfahrung hat gezeigt, dass dieser eigentlich etwas „schwammige“ Parameter zusätzliche Informationen über die Herkunft des Wassers oder der Bakterien im Wasser aussagen kann. Eine Agar-Platte für die Bestimmung der AMK, die mit einem Quellwasser angesetzt wurde, das einem eher wenig tiefgründigem Grundwasser entspringt, zeigt in der Regel eine sehr bunte, vielfältige Bakterienpopulation (Figur 3, linkes Bild). Hingegen ein abgestandenes Wasser, das beispielsweise aufgrund einer Wiederverkeimung eine hohen Zahl der AMK aufweist, bildet eine eher einförmige Bakterienpopulation auf den Agar-Platten (Figur 3, rechtes Bild). Mit Hilfe solcher Erfahrungen, kann oft ein Problem schneller richtig erfasst werden.



Figur 3: zwei Platten, die das Resultat zweier Ansätze für die Bestimmung der Aeroben mesophilen Keime zeigen. Links: Quellwasser, rechts: Wiederverkeimung in Wasserbehälter

Einfacher in der Interpretation sind die bakteriologischen Parameter *Escherichia coli* und Enterokokken. Diese Bakterienart, bzw. –gruppe dienen als Indikator für Verunreinigung durch Fäkalien. Die Bakterien sind selber nicht krankmachend, aber die Wahrscheinlichkeit, dass mit ihnen zusammen mögliche Krankheitserreger im Trinkwasser sind, ist sehr hoch. Deshalb dürfen sie in 100 ml nicht als vermehrungsfähige Keime nachgewiesen werden.

3. Fehlerquellen, welche die Analyse beeinflussen können

3.1 Probenahme

Bei der Probenahme ist es wichtig, genügend Systemkenntnisse zu haben, um Verfälschungen der Analyseresultate zu vermeiden. Beispielsweise muss genügend Wasser vorgepumpt werden, um das stehende Wasser zuerst zu verwerfen, das in einer Leitung vor der Probenahme womöglich für ungewiss lange Zeit durch Temperatur und Leitungsmaterial beeinflusst wurde.

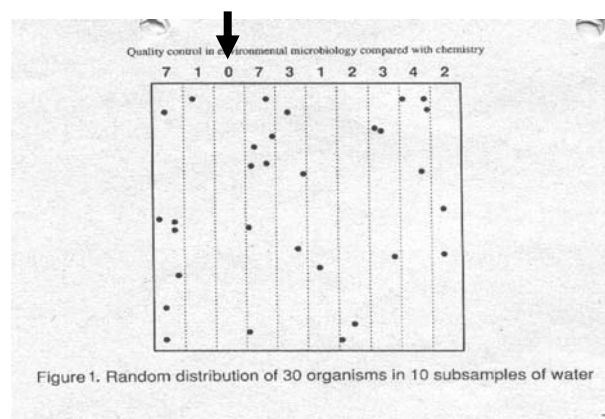
Wichtig ist auch, dass die Probenahme-Gefäße richtig ausgewählt und vorbereitet sind, um keine Kontaminationen zu verursachen. Z.B. müssen Flaschen für die bakteriologischen Parameter sterilisiert sein. Um gelöste Metalle wie Eisen zu bestimmen sollten mit Säure vorbehandelte Flaschen verwendet werden und allenfalls bei Partikel-haltigen Wässern die Probe auf Platz filtriert werden.

3.2. Messunsicherheiten, Methodvalidierung

Jede Messmethode hat ihren Unsicherheitsbereich. Für die anschliessende Interpretation der Analysedaten ist es wichtig, diese zu kennen um die Relevanz von Schwankungen richtig zu interpretieren.

Mikrobiologische Parameter bilden einen statistischen Spezialfall: Es werden in der Analyse sehr wenige Einheiten, d.h. Bakterien pro einer relativ grossen Menge Wasserprobe gesucht. Als Modell beschreiben die Statistiker eine solche Situation mit der so genannten Poisson-Verteilung. Zur Illustration hier die Formel dazu:

$$P(x) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^x}{x!} \quad (1)$$



Figur 4: Skizze von zufällig verteilten Bakterien in einem Wasserkörper (Tillett, H. E. and Lightfoot, N. F., 1995).

Diese Formel (1) beschreibt die Wahrscheinlichkeit ($P(x)$), dass x Bakterien aus einer

zufällig entnommenen Wasserprobe „erwischt“ werden. Einfacher illustriert uns das Beispiel in Figur 4 diesen Sachverhalt. Hier hat es im Ganzen 30 Bakterien im Wasserkörper. Bei einer Probenahme, bei der nur ein Zehntel abgefüllt werden kann, wäre der erwartete Mittelwert λ pro Wasserprobe 3. Nun könnte man aber zufällig (mit reichlich Pech, also einer Wahrscheinlichkeit von 1:20) den Inhalt von der dritten Reihe von links (Figur 4) abfüllen und analysieren und dabei keine Bakterien finden. Wenn es im Ganzen weniger als 30 Bakterien hat, wird dieses „Pech“ zunehmend wahrscheinlicher. Zudem kommt es oft vor, dass Bakterien meistens „noch schlechter homogenisiert“ sind als in Figur 4, weil sie Klumpen bilden.

3.3 Artefakte bei der Analyse

Beim Analysieren von Wasserproben können Fehler passieren, die der Ausführende verursacht. Es ist sehr wichtig, dass man genügend Kontrollen in ein Analyseverfahren einbaut, um diese Fehler als Artefakte zu erkennen und somit das Resultat richtig interpretiert. Deshalb müssen Labor-Analysen durch ein akkreditiertes Labor durchgeführt werden, das mit einem Qualitätssicherungssystem falsche Analyse-Resultate möglichst ausschliesst. Online-Messgeräte müssen ebenfalls im Rahmen der Qualitätssicherung gewartet und überwacht werden, um „schleichende Ungenauigkeiten“ mit Eichungen nachzujustieren.

4. Beispiele für Massnahmen Aufgrund von Analyse-Resultaten

Analyse-Resultate können anzeigen, dass ein untersuchtes Wasser nicht den gesetzlichen Anforderungen entspricht. Diese werden in der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV) in zwei Werte eingeteilt:

- a) „Der Toleranzwert ist die Höchstkonzentration, bei dessen Überschreitung das Lebensmittel als verunreinigt oder sonst im Wert vermindert gilt.
- b) Der Grenzwert ist die Höchstkonzentration, bei dessen Überschreitung das Lebensmittel für die menschliche Ernährung als ungeeignet gilt.“

Werden diese Werte überschritten, müssen Massnahmen getroffen werden, um die Qualität des Wassers zu verbessern. Je nach Situation und Parameter, der den Toleranz- und Grenzwert überschreitet, sind andere Massnahmen nötig.

Im Folgenden sind zwei Beispiele aufgeführt, wie auf Beanstandungen bei Trinkwasseranalysen reagiert werden kann. Ein Massnahmenkatalog sollte

Bestandteil der individuellen Qualitätssicherung einer jeder Trinkwasserversorgung sein.

4.1. In 100 ml Wasser hat es Escherichia coli und/oder Enterokokken

Wenn es sich um Quellwasser handelt, das ohne Aufbereitung ins Trinkwassernetz geleitet wird, muss das Wasser als Sofortmassnahme verworfen werden. Langfristig sollte eine Aufbereitung installiert werden (UV, Chlorung etc.). Falls dies wirtschaftlich zu unrentabel ist (z.B. die Quelle liefert zu wenig Wasser), muss erwogen werden, dass sie ganz vom Trinkwassernetz abgehängt wird. Zumindest sollte eine Trübungsmessung installiert werden mit Koppelung an einen automatischen Verwurf.

Wenn es sich um Netzwasser handelt, man mit einer massiven Verschmutzung der Hauptversorgungsquelle rechnen muss, und kein alternativer Wasserlieferant zur Verfügung steht, muss die Bevölkerung informiert werden, dass das Wasser vor dem Trinken abzukochen sei.

4.2 Im Grundwasser werden über 40 mg/L Nitrat gemessen

Es ist abzuwägen, ob es sich um einen wesentlichen Anteil Wasser handelt, der ins Netz geliefert wird oder ob noch eine genügende Verdünnung mit Nitrat-armem Wasser besteht. In jedem Fall ist aber die Belastungsquelle zu eruieren. Bei einer kurzfristigen Überschreitung des Toleranzwertes kann eine Verletzung der Schutzzonenvorschriften vorliegen (z.B. ein Landwirt düngt im als Schutzzone 2 ausgesparten Gebiet mit Flüssigdünger (ohne Bewilligung) oder in der Schutzzone 3 zu viel und zur falschen Witterung). Falls eine wiederkehrende, häufige Überschreitung beobachtet wird, ist allenfalls die Schutzzonenordnung neu zu überprüfen.

Literatur

Auckenthaler, A. and Huggenberger, P. (2003) Pathogene Mikroorganismen im Grund- und Trinkwasser; Transport - Nachweismethoden - Wassermanagement. *Birkhäuser Verlag* Basel, Boston, Berlin.

NZZ (2003) Arsenbelastung im Trinkwasser - ein lösbares Problem? / Schweizer Forscher entwickeln Methoden zur Wasserreinigung. NZZ Neue Zürcher Zeitung Zürich, 1702 Worte. www.nzz.ch.

Tillett, H. E. and Lightfoot, N. F. (1995) Quality control in environmental microbiology compared with chemistry: what is homogeneous and what is random. *Water science and technology* **31** (5-6), 471-477.