

Januar 2023	AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i>	P-15
----------------	--	-------------

Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung

1 Arbeitsgrundlagen

- LAWA-AQS-Merkblatt P-8/4, Probenahme von Schwebstoffen und Sedimenten, Stand: Mai 2002)
- DIN EN ISO 5667-15 (S16); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 15: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben (Ausgabe 2010-01)
- DIN 38414-22 (S22); Bestimmung des Gefriertrockenrückstandes und Herstellung der Gefriertrockenmasse eines Schlammes (Ausgabe 2018-10)
- ISO 16720:2005-03; Bodenbeschaffenheit – Vorbehandlung von Proben durch Gefriertrocknung für die anschließende Analyse (ISO 16720:2005); Deutsche Fassung DIN EN ISO 16720:2007 (Ausgabe 2007-06)

Weitere Literatur siehe Abschnitt 9.

2 Begriffe

Schwebstoff /suspended particulate matter:

Feststoffe, die durch das Gleichgewicht der Vertikalkräfte in Schwebelage gehalten werden. Er kann unter festgelegten Bedingungen durch Filtrieren, Sedimentieren oder Zentrifugieren aus der Wasserphase abgetrennt werden.

(Quelle: International Glossary of Hydrology (Second Edition 1992), DIN 38402-24:2007-05 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 24: Anleitung zur Probenahme von Schwebstoffen (A 24))

Sediment:

Ungelöste Stoffe des oberirdischen Wassers geogener oder anthropogener Herkunft oder autochthon durch chemische Umsetzungen bzw. biogene Prozesse in Wasser gebildet abgelagert. (DIN 38414-11:1987-08)

Schwebstoffbürtiges Sediment:

Dieser Begriff wird nicht in Normen verwendet, so dass es keine konsensbasierte Definition gibt. In verschiedenen Fachgremien wird der Begriff jedoch folgendermaßen benutzt: Die sich aufgrund der geringen Durchflussgeschwindigkeit in den Sammelbecken absetzenden Schwebstoffe. [4]

In diesem AQS-Merkblatt wird das „schwebstoffbürtige Sediment“ dem Schwebstoff aus Sedimentationsbecken gleichgesetzt.

Agglomeration:

Vereinigung von Flocken oder Teilchen suspendierter Stoffe zu größeren Flocken oder Partikeln, die sich schneller absetzen oder aufschwimmen (ISO 6107-3:1993-06) ISO 6107-3 AMD 1:2001-12 Wasserbeschaffenheit - Begriffe - Teil 3; Änderung 1

Korngrößenverteilung:

Masseanteil jeder Teilchengröße, die in einer gegebenen Feststoffprobe vorhanden ist (DIN EN ISO 772:2011-11)

P-15	Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung	Januar 2023
-------------	--	----------------

3 Zweck

Viele anorganische und organische Spurenstoffe liegen in Gewässern überwiegend adsorptiv oder chemisch an partikulärem Material gebunden vor. Die Untersuchung von Schwebstoffen und Sedimenten ist daher entscheidend für eine richtige Beurteilung eines Oberflächengewässers.

Durch die Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20.06.2016 werden Anforderungen an die Überwachung, Bewertung und Trendermittlung von sediment- bzw. schwebstoffgebundenen Schadstoffen gestellt. Mit den analytischen Ergebnissen werden wesentliche Zustandsbewertungen und Bestandsaufnahmen von Gewässern durchgeführt. Es werden langfristige Trends ermittelt und Frachten für schwebstoffgebundene Schadstoffe abgeschätzt.

Daraus ergeben sich besonders hohe Anforderungen an Richtigkeit, Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der analytischen Ergebnisse.

Für die Untersuchung von partikulärem Material werden europäisch harmonisierte Vorgaben zu den Korngrößenfraktionen für die nachfolgende Untersuchung von anorganischen und organischen Spurenstoffen gemacht (Anlage 6, Fußnote 3 der OGewV). Der vergleichbaren Gewinnung der bestimmten Korngrößen (<63 µm-Fraktion für die anorganischen Parameter und < 2 mm-Fraktion für organische Parameter) kommt damit eine erhöhte Bedeutung zu.

Da Schwebstoffe und Sedimente sehr komplex und vielfältig hinsichtlich ihrer mineralischen Basis und der organischen Anteile aufgebaut sind, ist es erforderlich, Konventionen zur Gewinnung der o.g. Fraktionen zur Analyse zu entwickeln. Diese Konventionen müssen die Vergleichbarkeit der Ergebnisse in Deutschland sowie in Europa sicherstellen.

Das vorliegende Merkblatt befasst sich mit der Qualitätssicherung bei der Probenvorbereitung von Schwebstoffen und Sedimenten und schließt damit an das Merkblatt P-8/4 „Probenahme von Schwebstoffen und Sedimenten“ an. Es enthält praktische Anleitungen zu Transport, Lagerung, Homogenisierung und Trocknung.

Zur Gewinnung der Kornfraktion zur Analyse von Schwebstoffen und Sedimenten werden zwei Konventionsverfahren beschrieben, die auch untereinander vergleichbare analytische Ergebnisse erlauben.

Die Probenvorbereitung von Klärschlamm, Bodenproben, festem Abfall oder anderen Feststoffen ist nicht Gegenstand dieses Merkblattes.

Abbildung 1 zeigt in einer Verfahrensübersicht den in diesem Merkblatt erfassten Problemkreis (grauer Kasten).

Teilproben zur Sofortuntersuchung werden üblicherweise für Analyten entnommen, die nicht in der Korngrößenfraktion < 63 µm bestimmt werden müssen. In der Darstellung ist die Absiebung der Korngrößenfraktionen nach der Entnahme der Teilproben für Sofortuntersuchungen daher nicht aufgeführt. Die Untersuchung aller Analyten ist jedoch grundsätzlich an der nicht getrockneten Probe möglich.

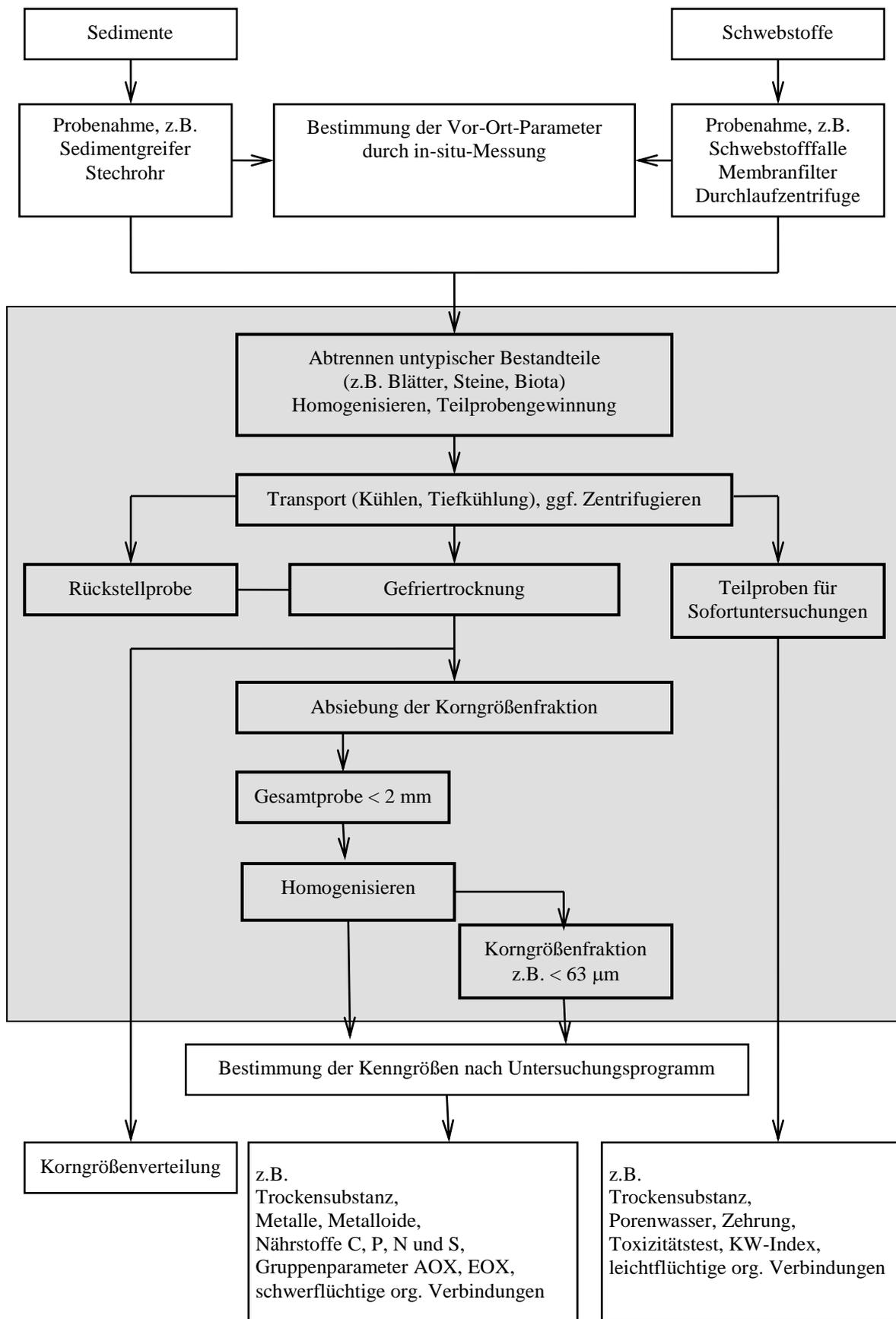


Abb. 1: Übersicht zur Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung

Für die Gewinnung des partikulären Materials gibt es verschiedene Probenahmetechniken: Zentrifugation, Sedimentation und direkte Probenahme aus dem Unterwasserboden (Greiferproben).

Bedingt durch diese unterschiedlichen Probenahmetechniken unterscheidet sich das gewonnene Material hinsichtlich der Körnung und es bedarf daher unterschiedlicher Probenvorbereitungsschritte. Dieser Tatsache wird mit der nachfolgenden Gliederung Rechnung getragen.

4 Schwebstoffe aus Zentrifugen

4.1 Charakterisierung und Ansprache

Schwebstoffe aus Oberflächengewässern können mit Hilfe einer Durchlaufzentrifuge aus der Wasserphase weitgehend abgeschieden werden. Die Probenahme ist sehr zeitaufwändig und kostenintensiv, vor allem bei Gewässern mit geringem Schwebstoffgehalt und wenn größere Mengen an Probenmaterial für die Analytik benötigt werden. Es handelt sich jeweils um Stichproben, die nach Vorgabe des Messprogrammes wiederholt werden müssen. Die gewonnenen Schwebstoffe sind in der Regel sehr homogen und enthalten wenig bis keine Fremdbestandteile. Durch die Erfassung der zentrifugierten Wassermenge ist eine Frachtabschätzung möglich. Hinsichtlich der Korngrößenzusammensetzung weisen Schwebstoffe aus Zentrifugen einen sehr hohen Feinmaterialanteil auf. Die Umweltqualitätsnormen der OGeV beziehen sich daher auf die Gesamtprobe, wenn die Schwebstoffe mit einer Durchlaufzentrifuge entnommen wurden. Schwebstoffe müssen aufgrund ihrer Beschaffenheit nach der Probenahme in der Regel weder gesiebt noch homogenisiert werden.



Abb. 2: Schwebstoffe aus Iffezheim/Rhein mit einer Durchlaufzentrifuge gewonnen
(Quelle: Heike Robakowski, Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg)

4.2 Transport und Lagerung von Schwebstoffproben

Sediment und Schwebstoffproben enthalten natürlicherweise Mikroorganismen (z.B. Bakterien, Pilze), deren Wachstum und Vermehrung temperaturabhängig ist. Ohne Kühlung erhöht sich die Biomasse in der Probe, die Verstoffwechslung und der mikrobielle Abbau nehmen zu, wodurch sich die Zusammensetzung der Proben verändern kann. Die genannten Probenmatrices müssen daher direkt nach Probenahme bei 5 ± 3 °C gekühlt, lichtgeschützt und zeitnah in das Analyse-Labor zur darauf folgenden

Januar 2023	Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung	P-15
----------------	--	-------------

Probenvorbereitung überbracht werden. Die Probenvorbereitung muss innerhalb von 48h nach der Probenahme begonnen werden. Anderenfalls ist die Probe im Labor oder vor Ort einzufrieren.

Nach Probenaufbereitung (Gefriertrocknung) wird die mikrobiologische Aktivität, aufgrund des dann nicht mehr vorhandenen Wasseranteils, deutlich reduziert.

4.3 Homogenisierung und Probenteilung

Aufgrund der Probengewinnung über einen längeren Zeitraum (i.d.R. mehrere Stunden) könnten sich die zu Beginn der Beprobung gewonnenen Schwebstoffe in der äußeren abgeschiedenen Schicht von den später gewonnenen unterscheiden. Diese Inhomogenität kann leicht beim Herausnehmen der Probe aus der Zentrifuge beseitigt werden.

Wenn allerdings die Bestimmung der Trockenmasse aus einer Teilprobe erfolgen soll oder z.B. leichtflüchtige Bestandteile wie z.B. Naphthalin oder Phenanthren aus einem Teil der feuchten Substanz bestimmt werden müssen, so ist die Homogenisierung vorsichtig per Hand durch Rühren mit einem geeigneten Gerät (z.B. Glasstab) durchzuführen. Die in solchen Fällen erforderliche Probenteilung erfolgt durch zufällige Entnahme und Vereinigung von mindestens 3 Teilproben aus der Gesamtprobe.

4.4 Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung ist ein schonendes Trocknungsverfahren, welches ein lockeres und leicht homogenisierbares Produkt liefert. Thermische Trocknung oder Lufttrocknung können zu potentiellm Analytverlust führen und liefern ein schwerer bearbeitbares Produkt durch Agglomeration. Bei der thermischen Trocknung wird der Analytverlust durch die hohe Temperatur ausgelöst, bei der Lufttrocknung kann ein Analytverlust durch mikrobiologische Prozesse hervorgerufen werden. Des Weiteren sind bei luftgetrockneten Proben, je nach Witterungsbedingungen (Temperatur und Luftfeuchte) und Probenbeschaffenheit, nicht konstante und reproduzierbare Restfeuchtegehalte zu erwarten.

Als Trocknungsverfahren sollte deshalb die Gefriertrocknung grundsätzlich Anwendung finden. Zur Gefriertrocknung wird die homogenisierte Probe eingesetzt. Beim Gefriertrocknungsprozess wird zunächst das zu trocknende Gut gefroren und anschließend das Wasser sublimiert. Einzelheiten der Gefriertrocknung sind in der DIN 38414-22 (S 22) beschrieben. Gemäß Punkt 8 dieser Norm muss „Am Ende der Kühlphase [...] die gesamte Probe die Temperatur von -30 °C bis -33 °C erreicht haben“. Abweichend von der Norm kann bei Temperaturen zwischen -20 °C und -30 °C eingefroren werden, die Probe muss aber vollständig durchgefroren sein. Niedrigere Temperaturen haben Vorteile, insbesondere bei Proben mit salzhaltiger Matrix. Damit wird ein Kollaps der Proben zu Beginn des Gefriertrocknungsprozesses vermieden.

Bei der Gefriertrocknung in zwei Bearbeitungsstufen, also mit vorgeschaltetem separatem Einfrieren, muss beachtet werden, dass die Proben beim Transfer vom Gefrieraggregat zur Gefriertrocknungseinheit nicht an- bzw. auftauen. Die Gefriertrocknungseinheit muss ausreichend vorgekühlt und die Proben müssen schnellstmöglich transferiert werden.

Zur Gefriertrocknung sind Gefäße großen Durchmessers und geringer Höhe, z.B. aus Aluminium, Edelstahl, Edelstahl mit teflonisierter Oberfläche, Glas oder Kunststoff zu verwenden je nach zu bestimmendem Analyten und seiner Konzentration. Man sollte Siebdeckel mit einer Maschenweite von 0,2 mm verwenden, damit benachbarte Proben vor Kontamination geschützt sind, aber auch der Wasserdampfaustritt ungehindert stattfinden kann. Querkontaminationen sollten ebenfalls vermieden werden, indem man gleichartige Proben zusammen behandelt.

P-15	Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung	Januar 2023
-------------	--	----------------

Das Fortschreiten der Gefriertrocknung kann über den Trockenvakuumdruck, die Temperatur des Eiskondensators sowie über die Temperatur des Produktes und der Stellflächen kontrolliert werden. Das Ende des Trocknungsprozesses ist z.B. erreicht, wenn:

- der Trockenvakuumdruck konstant bleibt,
- die Eiskondensatortemperatur konstant bleibt,
- die Temperatur des Trockenproduktes sich dem der Stellflächen bzw. Umgebung angeglichen hat.

Wegen der hygroskopischen Eigenschaft des gefriergetrockneten Materials, ist durch geeignete Maßnahmen sicherzustellen, dass keine Luftfeuchtigkeit aufgenommen wird (luftdichte Gefäße oder Exsikkatoren).

4.5 Bestimmung der Trockenmasse

Die Gefriertrockenmasse wird aus der Gesamt- bzw. homogenisierten Teilprobe durch Wägung vor und nach der Gefriertrocknung ermittelt. Einzelheiten sind in der DIN 38414-22 (S22) beschrieben.

Alternativ kann die Bestimmung der Trockenmasse an einer Teilprobe mit einem Gerät zur Feuchtebestimmung erfolgen.

4.6 Desagglomeration

Nach Beendigung der Gefriertrocknung wird die Probe möglichst vollständig in eine inerte Mörserschale (geeignete Materialien: Achat, Porzellan, Glas) gegeben und vorsichtig mit dem Mörser desagglomiert und dabei homogenisiert. Die nach dem Gefriertrocknen entstandenen Partikel sollen dabei nicht aufgebrochen werden.

Mahlen ist nicht zulässig, da dabei die Partikelstruktur aufbrechen würde.

Dies könnte die Konzentration von Analyten aus nachfolgenden Extraktionsverfahren (z.B. mit Königswasser) beeinflussen. Der Einsatz von Mühlen zur Desagglomeration ist möglich, wenn sichergestellt ist, dass die Partikelstruktur nicht verändert wird.

4.7 Bestimmung des Anteils der Fraktion < 63 µm

Die Bestimmung des Anteils der Fraktion < 63 µm ist für Proben aus der Schwebstoffzentrifuge nicht erforderlich, weil der Anteil dieser Korngrößenfraktion in der Regel mindestens 80 % beträgt.

5 Schwebstoffe aus Schwebstofffallen

5.1. Charakterisierung und Ansprache

Schwebstoffe aus Oberflächengewässern können auch mit Hilfe von Schwebstofffallen bzw. Sedimentationskästen gewonnen werden. Bundesweit sind verschiedene Modelle im Einsatz, die entweder in Messstationen eingebaut oder direkt im Gewässer ausgebracht werden. Die Probenahme erfolgt als Mischprobe über einen längeren Zeitraum (z.B. 4 Wochen) durch das Absetzen des Schwebstoffs. Das Absetzverfahren nutzt Sedimentationsprozesse, die durch bauliche Elemente zur Strömungsberuhigung erzeugt werden. Dieses Probenahmeverfahren ist im Vergleich zur Durchlaufzentrifuge kostengünstiger und mit weniger Aufwand verbunden. Das gewonnene Probengut ist jedoch deutlich inhomogener und enthält mehr Fremdbestandteile wie z.B. Muscheln und Blätter. Die Korngrößenverteilung

lung hängt stark von der Konstruktion der Schwebstofffalle und den örtlichen Gegebenheiten im Gewässer ab. In der Regel enthalten Proben aus Schwebstofffallen größere Anteile der Korngrößenfraktion $> 63 \mu\text{m}$. Aus diesen Gründen sind Homogenisierung und Siebung erforderlich.



Abb. 3: Probenahme von Schwebstoff mit einer Schwebstofffalle bzw. mit einem Schwebstoff-sammelkasten
(Quelle: Heike Robakowski, Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg)

5.2 Transport und Lagerung

siehe Abschnitt 4.2

5.3. Homogenisierung und Probenteilung

Bei besonders wasserhaltigen Proben ist ggf. ein vorsichtiges Dekantieren möglich. Beim Dekantieren ist darauf zu achten, dass Feinpartikel nicht aufgewirbelt werden. Wird die Probe zunächst zentrifugiert, ist das Dekantieren ohne Aufwirbelung einfacher zu erreichen.

Die Homogenisierung erfolgt vorsichtig per Hand durch Rühren mit einem geeigneten Gerät (z.B. Glasstab). Die Probenteilung für die Teilmengen (Analytik der leichtflüchtigen Parameter aus feuchter Probe bzw. übrige Analytik aus getrockneter Probe) erfolgt durch zufällige Entnahme und Vereinigung von mindestens fünf Teilproben aus der Gesamtprobe.

5.4 Trocknung

siehe Abschnitt 4.4 und 4.6

Auf Gefriertrocknung kann verzichtet werden, wenn nachgewiesen ist, dass die gewählte Alternativmethode zu keinen Minderbefunden oder Blindwertbeiträgen der zu untersuchenden Analyten führt.

5.5 Bestimmung der Trockenmasse

siehe Abschnitt 4.5

5.6 Probenteilung

Sofern eine Probenteilung der trockenen Probe erforderlich ist, kann dies über die Entnahme, Vereinigung und Homogenisierung von mindestens 5 Teilproben geschehen. Bei ausreichend Material sollte

die Teilung mehrfach über ein Teilungskreuz oder mit einem mechanischen Probenteiler durchgeführt werden.

Des Weiteren kann für die Probenteilung das fraktionierte Teilen, auch alternierendes Schaufeln genannt, angewandt werden. Dabei ist der Probe portionsweise (mittels Schaufel oder Löffel) Material zu entnehmen und reihum jeder Teilprobe hinzuzufügen, bis die gesamte Materialmenge aufgebraucht ist. Durch das Verfahren wird die Probe in eine Anzahl von Teilproben etwa gleicher Menge aufgeteilt. (DIN 19747: 2009-07)

5.7 Fraktionierung für die nachfolgende Analyse

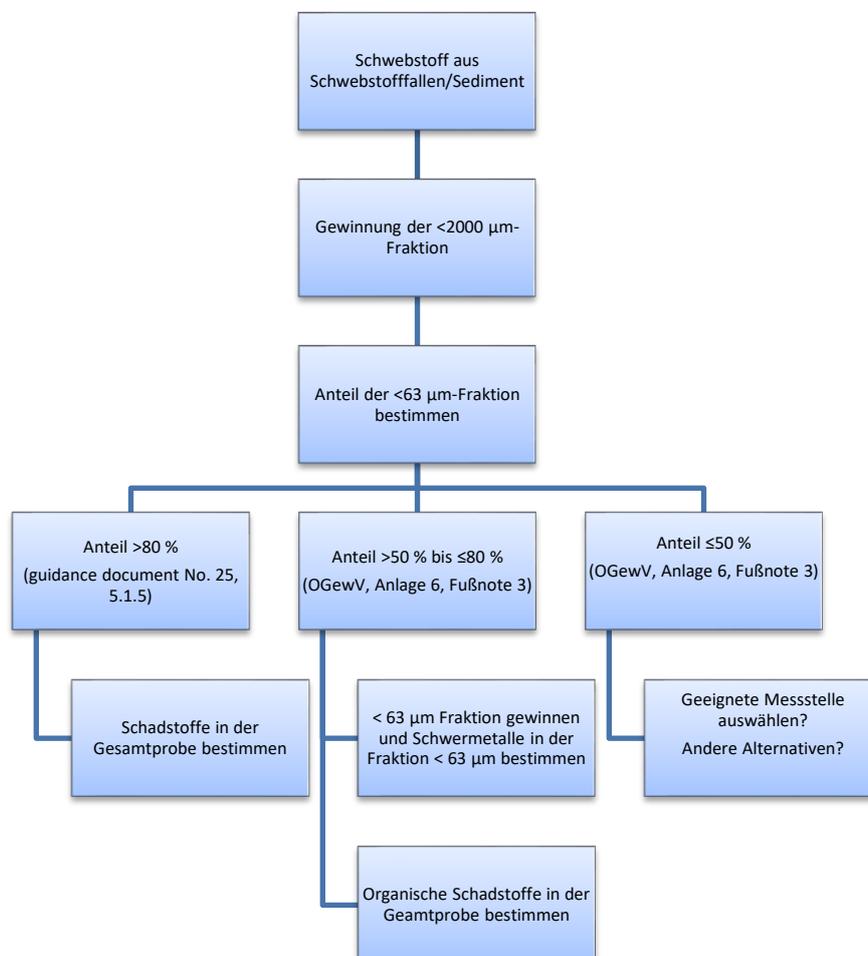
In der nachfolgenden Abbildung 4 ist schematisch dargestellt, welche Schritte erforderlich sind, wenn es sich bei dem zu untersuchenden Material um Schwebstoff handelt, der nicht mittels Zentrifuge gewonnen wurde, oder um Sediment.

Zunächst ist das Material zur Gewinnung der sogenannten Gesamtfraktion (<2000 μm) zu sieben. Dieses Material wird unmittelbar für die Analytik von organischen Parametern eingesetzt.

Aus dem Korngrößenanteil < 63 μm ergibt sich, welche weiteren Schritte notwendig sind.

Bis zu einem Anteil von mindestens 80% des Korngrößenanteils <63 μm kann auf eine weitere Aus-siebung des Materials verzichtet werden und sowohl die anorganischen und organischen Schadstoffe können in der Gesamtfraktion < 2000 μm bestimmt werden.

Wird ein Anteil von > 50% bis 80 % erreicht, so ist für die Analyse der Schwermetalle eine Aussiebung der Korngrößenfraktion < 63 μm erforderlich.



Januar 2023	Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung	P-15
----------------	--	-------------

Abb. 4: Erfordernis der Siebung von Schwebstoff aus Schwebstofffallen und Sediment in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung

Liegt der Anteil der Korngrößenfraktion $< 63 \mu\text{m}$ unter 50 %, so ist eine geeignetere Messstelle zu suchen. Im Ausnahmefall können auch Sedimente mit einem geringeren Anteil der Korngrößenfraktion verwendet werden.

Die beschriebene Vorgehensweise ist notwendig, wenn nicht sichergestellt ist, dass der $63\mu\text{m}$ -Anteil in der 2 mm-Fraktion mehr als 50% beträgt.

5.8 Gewinnung des Anteils der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ und Bestimmung des Masseanteils

5.8.1 Gewinnung der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ durch Trockensiebung

Die Trockensiebung erfolgt am besten mit Hilfe einer Vibrationsmaschine. Der Siebturm besteht mindestens aus Auffangschale, $63\text{-}\mu\text{m}$ - und $125\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb. Alle verwendeten Siebe sollten aus Kunststoff bestehen. Metallanalysensiebe dürfen nur verwendet werden, wenn durch Kontrollanalysen belegt werden kann, dass dadurch kein relevanter Blindwertbeitrag erfolgt. Die Erfahrung zeigt, dass Metallsiebe die Probe kontaminieren können.

Die Siebe werden mit inerten Siebhilfen (z.B. Achat- oder Steatitkugeln) bestückt. Diese Siebhilfen verhindern ein Verstopfen der Siebe durch unter den Siebebenen anhaftendes Material.

Es ist sinnvoll, zusätzlich ein Vorsieb einzusetzen (z.B. $250\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb), um bei grobkörnigen Proben die feinmaschigen Folgesiebe mechanisch zu entlasten.

Die Einsatzmengen hängen von der Masse der zu gewinnenden $63\text{-}\mu\text{m}$ -Fraktion ab. Sie können an Hand einer möglicherweise durchgeführten Korngrößenanalyse abgeschätzt werden.

Der Fortschritt der Siebung kann durch das Sichtfenster des Siebdeckels beobachtet werden. Die Siebung ist komplett, wenn nach wiederholtem Entleeren die Auffangschale leer bleibt.

Durch Rückwiegen von Sieben und/oder Auffangschale wird die Berechnung des Anteils der $< 63\text{-}\mu\text{m}$ -Fraktion möglich.

Das vollständige Aussieben ist elementar, um den Anteil $< 63 \mu\text{m}$ korrekt zu bestimmen. Um dies nachweisen zu können, ist die regelmäßige Überprüfung dieses Verfahrensschrittes erforderlich.

Für die Gewinnung von Material für die nachfolgende chemische Analyse ist dies nicht erforderlich.

P-15	Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung	Januar 2023
------	---------------------------------------	----------------

5.8.2 Gewinnung der Fraktion < 63 µm durch Nasssiebung

Für die Nasssiebung kommt deionisiertes oder nicht konserviertes, vor Ort zeitgleich zur Probenahme gewonnenes Wasser zum Einsatz, nachfolgend vereinfachend als Wasser bezeichnet.

Alle verwendeten Siebe sollten aus Kunststoff bestehen. Metallanalysensiebe dürfen nur verwendet werden, wenn durch Kontrollanalysen belegt werden kann, dass dadurch kein relevanter Blindwertbeitrag erfolgt. Die Erfahrung zeigt, dass Metallsiebe die Probe kontaminieren können.

5.8.2.1 Gewinnung der Fraktion < 63 µm durch Nasssiebung mittels Durchlaufzentrifugation

Die Nasssiebung mittels Durchlaufzentrifugation kann zum Beispiel in einer Siebanlage bestehend aus einer Vibrationsmaschine, einem Kunststoffsiebsatz (Sprühdüse, Siebdeckel, Siebeinsatz mit Siebgewebe), zwei Schlauchpumpen, einem Magnetrührer und einer Durchlaufzentrifuge (siehe Abbildungen 5 a und 5 b) durchgeführt werden.

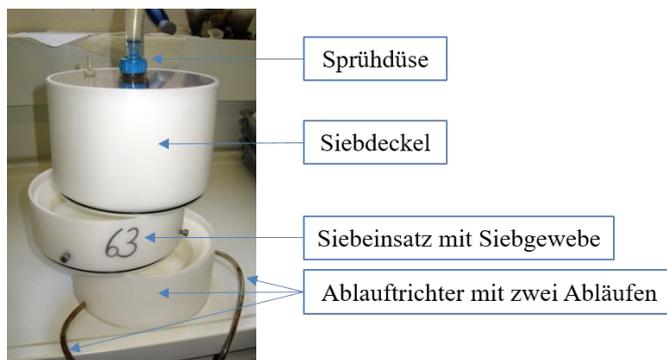


Abb. 5 a: Kunststoffsiebaufsatz mit auswechselbarem Siebgewebe
(Quelle: Michaela Lindenmüller, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz)

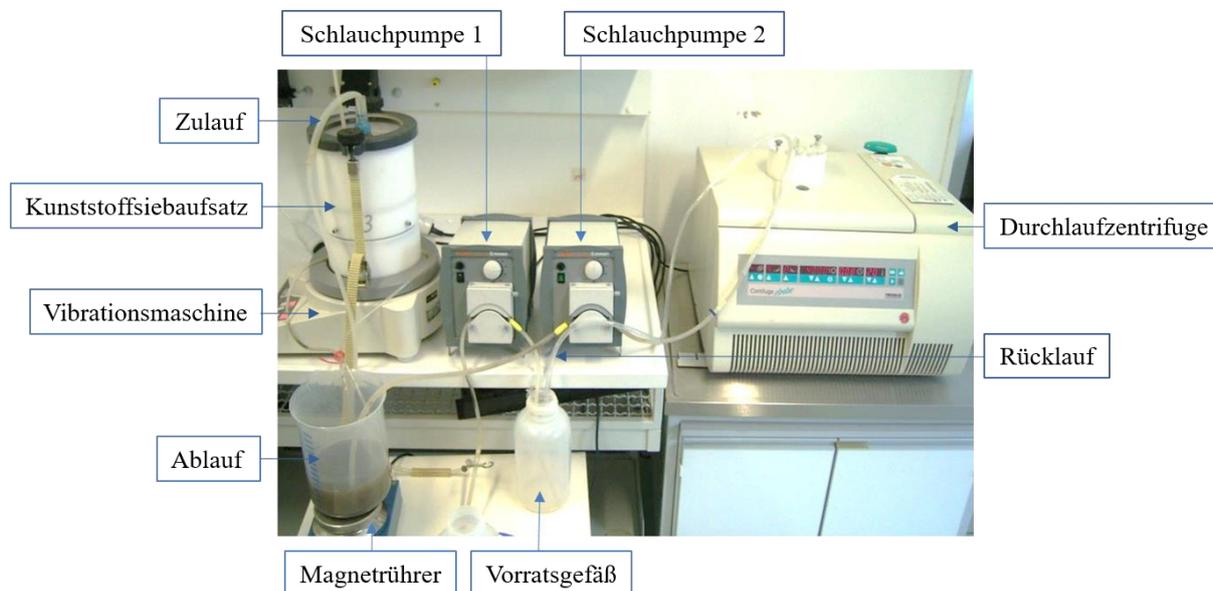


Abb. 5 b: Siebanlage für Nasssiebung
(Quelle: Michaela Lindenmüller, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz)

Je nach Korngrößenverteilung werden 20-200 g der Fraktion $<2000 \mu\text{m}$ im Ultraschallbad mit Wasser aufgeschlämmt, dann direkt auf das Siebgewebe gegeben und der Kunststoffsiebaufsatz mit dem Siebdeckel verschlossen.

Zur Siebung wird mit Hilfe der Schlauchpumpe 1 (Abbildung 5 b) aus einem Vorratsgefäß Wasser in den Kunststoffsiebsatz gepumpt. Die nach dem Sieben im Ablauf enthaltene $<63 \mu\text{m}$ -Fraktion wird in einem Becherglas aufgefangen und unter Rühren mit der Schlauchpumpe 2 in die Durchlaufzentrifuge gepumpt. Dort wird die Partikelfracht im Rotor bei ca. 12.000 g abgetrennt und die verbleibende Suspension dem Pumpkreislauf zugeführt. Dieser Kreislauf sollte so lange aufrechterhalten werden, bis der Ablauf aus dem Siebaufsatz klar ist. Dieser Vorgang sollte nicht länger als 45 Minuten dauern, um ein Auslaugen (Verlust an Schwermetallen) zu vermeiden.

Um das abgetrennte Material nicht aufzuschütteln, wird der Rotor langsam abgebremst und entnommen. Dann wird das Schälmesser abgedreht und der Wasserüberstand aus dem Rotor entfernt. Die abgetrennte Sedimentfraktion wird aus dem Zentrifugenrotor in eine Schale überführt und gefriergetrocknet.

5.8.2.2 Gewinnung und Bestimmung der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ durch Ultraschall-Nasssiebung

Je nach Korngrößenverteilung in der ungetrockneten Originalprobe und der benötigten Menge der zu gewinnenden Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ werden ca. 5–20 g der Probe zusammen mit einigen Achat- oder Zirkonoxidkugeln (Durchmesser ca. 10 mm) auf ein geeignetes Sieb mit $63 \mu\text{m}$ Maschenweite gegeben, welches sich seinerseits in einem 600-ml-Becherglas im Ultraschallbad befindet. Für Proben mit hohem Sandanteil (z.B. $> 50 \%$) ist eine Vorsiebung mit dem gröberen Sieb (z.B. $200 \mu\text{m}$), ebenfalls im Ultraschallbad, empfehlenswert. Anderenfalls könnte die bei sandigen Proben erforderliche erhöhte Aufgabemasse das $63 \mu\text{m}$ -Sieb zusetzen. Da sich das Wasser durch die Behandlung mit Ultraschall erwärmt, sollte die Temperatur des Ultraschallbades z.B. mit durchlaufendem Leitungswasser auf Umgebungstemperatur gekühlt werden.

Ca. 30–50 ml Wasser werden zur Probe in das Sieb / Becherglas gegeben und ca. 1–2 Minuten mit Ultraschall behandelt. Während der Überführung des Siebdurchgangs, d. h. der abzutrennenden Fraktion, in einen ca. 300-ml-Zentrifugenbecher, wird das Becherglas ständig geschwenkt. Der vorgenannte Schritt wird mit der Probe so oft wiederholt, bis sich die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ vollständig im Zentrifugenbecher befindet, d.h. die überstehende Lösung klar ist.

Der Siebdurchgang wird ca. 30 Minuten bei mindestens 2000 g abzentrifugiert. Der Überstand wird vorsichtig abgegossen und verworfen. Der Rückstand wird gefriergetrocknet (über Nacht bei $T_{\text{max}} = -25 \text{ }^\circ\text{C}$) und gewogen.

Aus den durch Wägung ermittelten Massen ist der Anteil der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ an der Gesamtprobe ermittelbar.

Soll die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ auf Inhaltsstoffe analysiert werden, ist die gewonnene Fraktion sorgfältig zu homogenisieren.

5.8.2.3 Gewinnung und Bestimmung der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ mit Hilfe eines Siebturmes

Die hier beschriebene Nasssiebung mittels Siebturm ist besonders für die Fraktionierung frischer Proben geeignet.

Für die Siebung wird eine Nasssiebgarnitur, bestehend aus Siebmaschine, Edelstahl- oder Kunststoff-siebe mit Durchmessern von ca. 200 mm mit ca. 0,25 mm (dient als Vorsieb) und 0,063 mm Maschenweite, Deckel für Nasssiebung mit Sprühkopf und Auffangboden, verwendet. Als Förderpumpe eignet sich eine Schlauch- oder Kreiselpumpe mit ca. 0,5/min Fördervolumen und einem Förderdruck von 1–2 bar.

Für die Siebung wird aus der frischen Probe nach guter Durchmischung eine Teilmenge von ca. 200 g entnommen und auf das 0,25 mm-Sieb aufgebracht. Mit der Förderpumpe wird aus einem Vorratsgefäß (z.B. ein 10 l-Kanister) Wasser (vorzugsweise bei der Probenahme gewonnenes frisches Flusswasser) in den Sprühkopf gepumpt. Das Siebgut soll während der Siebung am Fließen gehalten werden. Die Siebung ist beendet, wenn der Siebdurchgang so klar ist wie das aufgesprühte Wasser. Der aus dem Auffangboden ablaufende Siebdurchgang wird in einem Gefäß (z.B. 10 l-Eimer) aufgefangen. Nach Absetzvorgang (klarer Überstand) wird das überstehende Wasser abdekantiert oder mittels Pumpe abgezogen, der Rückstand mit wenig deionisiertem Wasser in eine Glas- oder Porzellanschale gespült und dann zur Trocknung gegeben. Wenn sich keine klare Lösung durch Absetzen einstellt, wird das überstehende Wasser zentrifugiert und der so gewonnene Feststoff vor dem Trocknen mit dem abgesetzten Siebdurchgang vereinigt.

Die Trocknung erfolgt unter Berücksichtigung der Maßgabe in Kap. 5.4 zur Untersuchung auf Quecksilber bei max. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und auf sonstige Schwermetalle bei max. $105 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank.

Die so gewonnene Probe wird zur Bestimmung der Schwermetallgehalte verwendet.

Soll der Anteil der $< 63 \mu\text{m}$ -Fraktion ermittelt werden, ist besonders auf vollständiges Sieben und Sammlung der Teilfraktionen zu achten.

6 Sedimente

6.1 Charakterisierung und Ansprache

Sedimente aus Oberflächengewässern werden mit Hilfe von Probenahmegeräten wie z.B. Sedimentgreifern, Stechrohren oder Schaufeln direkt aus dem jeweiligen Gewässer entnommen. Es handelt sich dabei um Stichproben, die nach Möglichkeit bei Niedrigwasser und jeweils zur gleichen Jahreszeit gewonnen werden sollen. Nach Durchgang eines Hochwassers ist die obere Sedimentschicht, die den ak-

tuellen Gewässerzustand repräsentiert, abgeschwemmt worden, so dass die Gefahr besteht, Altsedimente zu entnehmen. Der Aufwand für die Sedimentprobenahme ist geringer als für die Schwebstoffprobenahme, erfordert aber viel Erfahrung und Vor-Ort-Kenntnis, um geeignete, repräsentative Probenahmestellen im Gewässer zu finden. Grundsätzlich eignen sich strömungsberuhigte Bereiche, an denen sich Feinsediment anlagert. Sedimentproben weisen hinsichtlich der Homogenität und des Feinkornanteils eine sehr hohe Bandbreite auf und enthalten meist Fremdbestandteile, wie z.B. Muscheln und Wasserpflanzen. In der Regel enthalten Sedimentproben größere Anteile der Korngrößenfraktion $> 63 \mu\text{m}$. Aus diesen Gründen sind Homogenisierung und Siebung immer erforderlich.



Abb. 6: Gute Sedimentqualität (hoher Feinmaterialanteil an der Donau in Ulm-Wiblingen) und schlechte Sedimentqualität (geringer Feinmaterialanteil an der Murg in Rastatt) (Quelle: Heike Robakowski, Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg)

6.2 Transport und Lagerung

siehe Abschnitt 4.2.

Bei Wasserüberstand ist ggf. ein Zentrifugieren erforderlich, um aufgewirbelte Feinpartikel zu erfassen.

6.3 Homogenisierung und Probenteilung

siehe 4.3

6.4 Gefriertrocknung

siehe 4.4

6.5 Bestimmung der Trockenmasse

siehe 4.5

6.6 Desagglomeration

siehe 4.6

6.7 Fraktionierung für die nachfolgende Analyse

siehe 5.7

P-15	Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung	Januar 2023
-------------	--	----------------

7 Maßnahmen zur Qualitätssicherung

Der Schritt der Probenvorbereitung der Feststoffe ist für den gesamten analytischen Prozess entscheidend, da Fehler unweigerlich zu fehlerhaften Analyseergebnissen führen werden. Kontamination der Proben und Verlust von Analyten sind die häufigsten Fehler.

Aus langjähriger Erfahrung ist bekannt, dass es z.B. durch die Zentrifugenbauteile Einträge von Kupfer und Zinn geben kann. Im gesamten Prozess kann es zu Verlusten an leichtflüchtigen organischen Komponenten oder Elementen (z.B. Quecksilber) kommen. Verfälschungen von Analysenwerten entstehen, wenn die Korngrößen der zu untersuchenden Fraktionen nicht entsprechend der Konvention ($<63 \mu\text{m}$ bei Metallen bzw. $< 2\text{mm}$ bei Organik) hergestellt werden.

Die folgenden qualitätssichernden Maßnahmen sollten regelmäßig oder bei auffälligen Ereignissen ergriffen werden:

Vorbeugende Maßnahmen:

- Unterschiedliche Gefriertrocknungsanlagen für wenig und stärker belastete Proben nutzen
- Reinigungsregime für alle Gefäße und Geräte
- Prüfung der Siebe

Maßnahmen zur Kontrolle:

Die Kontrolle des Prozesses kann nur anhand der gefragten analytischen Parameter durchgeführt werden, so dass bei der Auswertung der Ergebnisse beachtet werden muss, dass eine Fehleraddition der Fehler bei der Probenvorbereitung der Feststoffe und der Fehler des analytischen Prozesses zustande kommt.

Januar 2023	Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung	P-15
----------------	--	-------------

Tabelle 1: Möglichkeiten für die Durchführung von Maßnahmen zur Qualitätssicherung

Kontrolle des Teilprozesses	Vorschläge für Maßnahmen
Blindwert des gesamten analytischen Prozesses - Geräteblindwert bei Schwebstoffzentrifugation	Bestimmung des Geräteblindwertes: z.B. 20 L Wasser gemischt mit 50 g gering belastetem Schwebstoffmaterial (bekannte Konzentration) wird 6 Stunden im Kreis durch die Durchlaufzentrifuge gepumpt und der in der Zentrifuge aufgefangene Feststoff wird weiter verarbeitet.
Richtigkeit der Probenvorbereitung im Labor	Für die nachfolgenden Analysenverfahren zertifiziertes Matrixreferenzmaterial oder hauseigenes Material anfeuchten und in Analogie zur Probe einschließlich der Probenvorbereitung bearbeiten und untersuchen. Vergleichende Bestimmung der Trockenmasse über verschiedene Verfahren wie z.B. Feuchtemessgerät, Trocknen im Trockenschrank oder Gefriertrocknung
Reproduzierbarkeit und Blindwerte der Probenahmen	Parallelprobenahmen, gewonnene Proben vorbereiten und analysieren je nach gefragtem Parameter Bestimmung des Anteils der Korngröße < 63 µm in den gewonnenen Materialien zur Sicherstellung/Kontrolle des ausreichenden Anteils.
Blindwerte von Teilschritten	Trocknungsblindwerte, Siebblindwerte, Gefäßblindwerte
Siebung	Visuelle Prüfung der Siebe vor jeder Benutzung auf Beschädigungen und Sauberkeit. Man richtet das Sieb gegen das Tageslicht und kann so leicht Probenreste, Risse und größere Löcher im Gewebe feststellen. Durch leichte Schrägstellung sind Unebenheiten, Ausbeulungen und Wellen zu ermitteln. Werden solche Abweichungen festgestellt, ist das Sieb zu ersetzen. Spannweiten-Kontrolle, zulässige Spannweite bis 25 % Teilnahme an Vergleichsuntersuchungen
Plausibilisierung der gesamten Untersuchung	Beurteilung der Untersuchungsergebnisse durch Vergleich der Konzentrationen über eine Zeitreihe

P-15	Schwebstoff- und Sedimentuntersuchung	Januar 2023
-------------	--	----------------

8 Hinweise zur Arbeitssicherheit

FrISChe Schwebstoff- und Sedimentproben aus Oberflächengewässern können durch Abwässer, z.B. aus Kläranlagen oder aus der Landwirtschaft mikrobiologisch belastet sein. Eine Belastung durch Bakterien, Pollen und Sporen ist ebenfalls möglich. Daher ist das Einhalten einer durchgängigen Kühlkette von entscheidender Bedeutung um das Wachstum von unerwünschten Organismen zu vermeiden.

Sowohl bei der Probenahme als auch bei der Probenvorbereitung müssen Schutzmaßnahmen getroffen werden, z.B. durch geeignete persönliche Schutzausrüstung der Bearbeiterin / des Bearbeiters je nach konkreter Gefährdungsbeurteilung. Zusätzlich sollte das Einatmen von Probenbestandteilen, die z.B. bei der Probenhomogenisierung, -teilung und -siegung freigesetzt werden, durch einen Abzug oder eine Arbeitsplatz-Lüftung verhindert werden. Der sichere Umgang mit biologischen Arbeitsstoffen ist in der Biostoffverordnung geregelt (BioStoffV, insbesondere §8, §9).

9 Literatur

- [1] Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20.6.2016
- [2] LAWA-AO Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier IV.4 (Entwurf: Stand 20.6.2016) (RAKON IV.4)
- [3] Guidance document No. 25 der Europäischen Union „On chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive“
- [4] Empfehlung für Schwebstoffuntersuchungen an Überblicksmessstellen im Elbeeinzugsgebiet, Dipl.-Chem. Evelyn Claus, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, 2010