

## **Wirkungsgrad gravimetrischer Labormethoden zur Schwebstoffbestimmung**

NAUMANN S., BÖGEHOLD M. & WIEPRECHT S.

### **Zusammenfassung**

Die Gewässergüteüberwachung in Ländergrenzen übergreifenden Flussgebieten erfordert eine einheitliche Methodik zur Bestimmung der biologischen und chemischen Parameter, welche eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse ermöglicht. Im Einzugsgebiet der Elbe werden 4 unterschiedliche gravimetrische Laborverfahren zur Bestimmung des Schwebstoffgehaltes einer Wasserprobe von den zuständigen Behörden angewendet. Im Rahmen eines Laborversuchs wurden die Methoden zur Schwebstoffbestimmung auf ihre Effektivität analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Vergleichbarkeit der Methoden bei einem Wirkungsgrad von 89 – 95% möglich ist.

### **Einleitung**

Die Anforderungen der EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) Ländergrenzen übergreifende, einheitliche Betrachtungen von Flussgebieten vorzunehmen, wirft grundsätzlich die Frage nach der Vergleichbarkeit von Messdaten und Bewertungsmaßstäben auf. Wesentlicher Eckpunkt der Richtlinie ist die Bewertung des ökologischen Zustands der Gewässer anhand von morphologischen, biologischen und chemischen Kriterien. Aus der Zustandsanalyse der Flussgebiete sollen Bewirtschaftungspläne und Maßnahmenprogramme abgeleitet werden. Demzufolge ist es eine grundsätzliche Voraussetzung für die Umsetzung der EU-WRRL eine einheitliche Methodik in den zu untersuchenden Flussgebieten zur Bestimmung der entsprechenden Güteparameter zu entwickeln bzw. die nach unterschiedlichen Methoden erhobenen Daten auf ihre Vergleichbarkeit zu überprüfen. Im Rahmen der Gewässergüteüberwachung ist die Ermittlung von Schwebstoffgehalten in Fließ- und Standgewässern eine elementare Voraussetzung für die Erstellung von Frachtbilanzen für partikuläre Stoffe. Aus wasserwirtschaftlicher und wasserbaulicher Sicht sind die Abschätzungen von Verlandungsraten in Stauhaltungen, Seen und Flussmündungen als auch die durch den Schwebstofftransport verursachten Verschleißerscheinungen an Turbinen etc. von Bedeutung. Durch die Eigenschaft des Sestons Schad- und Nährstoffe adsorptiv zu binden beeinflussen sie nicht nur direkt über die Trübung, sondern auch indirekt die Gewässerqualität. Die Erfassung des Abtrags im Einzugsgebiet, der Durchtransport der Partikel in den Vorfluter sowie die Akkumulation bzw. Erosion der Sedimente im Flussbett ist ebenfalls ein zentrales Anliegen der Gewässerkunde.

### **Messverfahren und Problematik der Vergleichbarkeit von Untersuchungsergebnissen**

Nach der DIN 38409 H2 versteht man unter abfiltrierbaren Stoffen "... die volumenbezogene Masse der im Wasser enthaltenen ungelösten Stoffe, die unter bestimmten Bedingungen abfiltriert und im Anschluss an ein festgelegtes Trocknungsverfahren ausgewogen werden. Solche ungelösten Stoffe können Sink-, Schweb- und Schwimmstoffe organischer oder anorganischer Zusammensetzung sein. ...". Nach der DK 556.535.6 sind Schwebstoffe „...Feststoffe, die mit dem Wasser im Gleichgewicht stehen oder durch Turbulenz in Schwebelage gehalten werden. ...“. Da eine Trennung von Schweb- und Sinkstoffen in der Natur nicht immer möglich ist und bei der Probenahme unberücksichtigt bleibt, wird der Begriff Schwebstoff und abfiltrierbarer Stoff im folgenden als Synonym verwendet.

Die Messverfahren zur Bestimmung der Schwebstoffführung eines Fließgewässers sind vielfältig. Man unterscheidet allgemein die klassischen Verfahren der Schwebstoffbestimmung durch die Entnahme von Wasserproben mit anschließender Filtration oder volumetrischer Messung durch Sedimentation von den in-situ Verfahren. Zu diesen zählen die Trübungsmessung, die Messung mittels radioaktiver Strahlung und akustische Verfahren (ADCP). Diesen Messverfahren ist gemein, dass die Schwebstoffkonzentration indirekt über geeichte physikalische Parameter berechnet wird. Da

die Zusammensetzung der Schwebstoffe in einem Gewässer jedoch außerordentlich komplex ist und jahreszeitlichen Variationen unterliegt, sind diese Verfahren jedoch zumeist

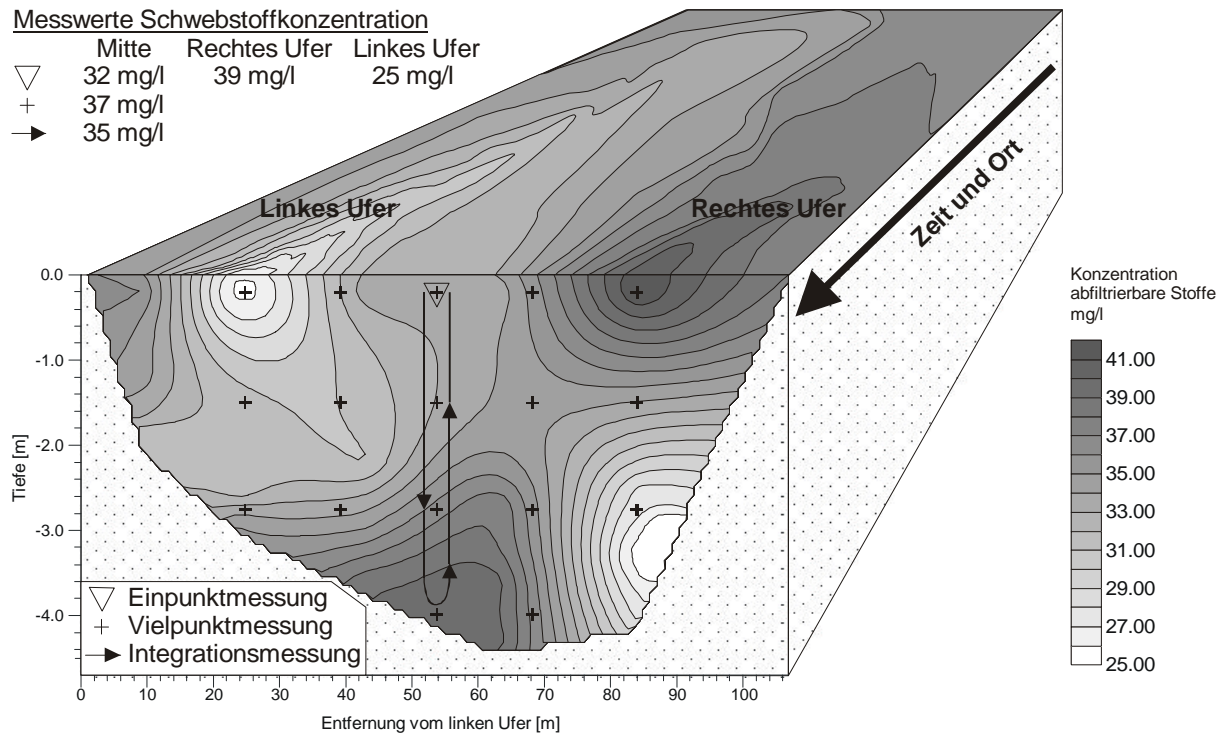


Abb. 1: Einfluss der Probenahmeverfahren auf die ermittelte Schwebstoffkonzentration dargestellt am Beispiel der Elbe (Elbe-km 196,5 am 4.5.01)

nicht geeignet, quantifizierbare Aussagen zur Schwebstoffkonzentration abzuleiten. Andere Probenahmeverfahren wie Absetzbecken, Schwebstoffsammler und Durchflusszentrifugen werden eingesetzt, um größere Schwebstoffmengen für qualitative Untersuchungen zu gewinnen, erlauben jedoch ebenfalls keine genaue Quantifizierung. Demzufolge haben die gravimetrischen Verfahren der Schwebstoffbestimmung über die Entnahme von Wasserproben bis heute ihr Feld behauptet. Die Vergleichbarkeit der Messergebnisse, die über diese Verfahren ermittelt werden, ist jedoch von weiteren Faktoren abhängig. Dies betrifft den gesamten Komplex der Probenahme. Wasserproben zur Analytik können an einem oder mehreren definierten Punkten im Gewässerquerschnitt oder integrativ entnommen werden (DVWK 1986). Die Schwebstoffverteilung im Gewässerquerschnitt beeinflusst dann stark das Messergebnis. Zeit und Ort der Probenahme in einem Fließgewässer sind demnach von Bedeutung (Abb. 1). Die Probenahme selbst kann als Stichprobe durch Schöpfen oder durch längeres Abpumpen erfolgen. Eine Einschätzung der Messergebnisse ist demzufolge ohne die genaue Kenntnis des Verfahrens der Probenahme, dem Ort und der Zeit der Messung und des Laborverfahrens zur Schwebstoffbestimmung nicht möglich (Abb. 1). In der Vergangenheit wurden daher direkte Vergleichsmessungen zum Schwebstofftransport durchgeführt. Die GKSS (WILKEN et. Al. 1991) als auch die IKSR (1998) führten derartige isochrone Messungen im Fließgewässer durch. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen jedoch oftmals keine signifikanten Ergebnisse hinsichtlich der Vergleichbarkeit, da die Unterschiedlichkeit und die Komplexität der Verfahren, von der Probenahme bis zur Analyse im Labor, zu hoch ist (Abb. 2). Außerdem kann während der Parallelmessung nicht garantiert werden, dass die Proben zum gleichen Zeit- und Messpunkt entnommen werden. Es erscheint daher sinnvoll sich zunächst der Vergleichbarkeit der gravimetrischen Verfahren unter standardisierbaren und definierten Bedingungen im Labor zu widmen.

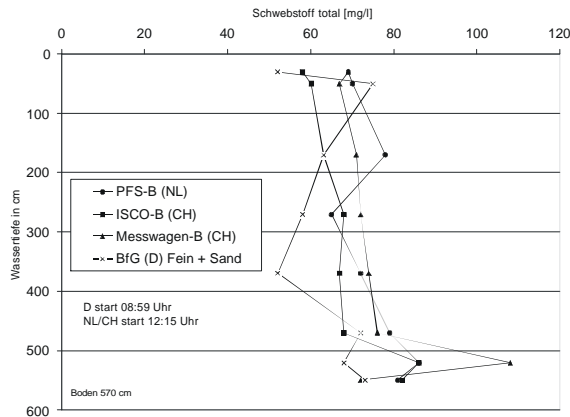


Bild 1

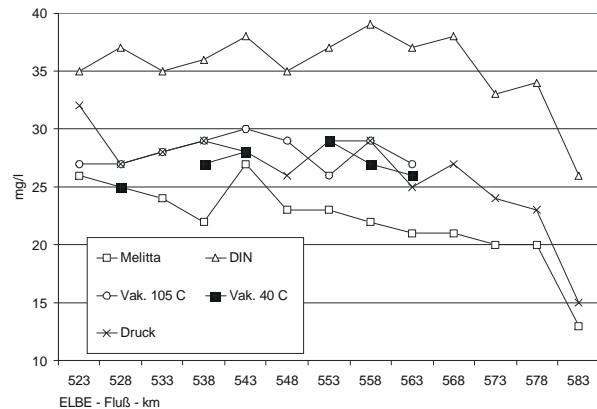


Bild 2

Abb. 2: Ergebnisse von Vergleichsmessungen der Schwebstoffkonzentration  
 Quelle: Bild 1 aus IKSr1998 S. 13, Bild 2 aus GKSS 91/E/35 S.171.

### Angewandte Methoden der gravimetrischen Schwebstoffbestimmung im Elbeeinzugsgebiet

Im Programm zur Vereinbarung über die Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE) von 1991 wird das Ziel der Schaffung von einheitlichen Methoden zur Klassifizierung der Wasserbeschaffenheit der Elbe deutlich hervorgehoben (Amtsblatt Nr. L321 23.11.1991). Im Elbeeinzugsgebiet werden 4 unterschiedliche Verfahren zur gravimetrischen Schwebstoffbestimmung eingesetzt (Tab. 1).

Die zuständigen Landesumweltämter der BRD richten sich bei der Erfassung der Schwebstoffkonzentration im Rahmen ihrer Messprogramme nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38 409 - H2 – 2). Abweichungen von der DIN-Vorschrift treten in den verwendeten Filtertypen auf. In den Alten Bundesländern, an einigen Instituten und Universitäten wird bevorzugt ein Cellulose-Acetat-Filter mit definiertem Porendurchmesser (meist 0,45 µm) eingesetzt (Tab. 1, Methode M1). In den Neuen Bundesländern findet der Glasfaservorfilter GF 92 zur Schwebstoffbestimmung Verwendung (Tab. 1, Methode M2). Für die Überwachung der Gewässerqualität an den Bundeswasserstraßen ist die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) zuständig. Im Einzugsgebiet der Elbe werden von der BfG an der Elbe, der Saale, der Havel und der Spree werktäglich Wasserproben zur Analyse entnommen. Das angewandte gravimetrische Verfahren richtet sich nach der DVWK Richtlinie DK 556.535.6 (Tab. 1, Methode M3). Die tschechischen Fließgewässer werden vom Tschechischen Hydrometeorologischen Institut (CHMÚ) auf ihren Schwebstoffgehalt entsprechend der Norm CSN 830 530 untersucht (Tab. 1, Methode M4). Die Durchführung der Labormethoden M1, M2 und M4 ist, abgesehen von der Unterdruckfiltration (M1 und M2), durch die Berücksichtigung des Ausspülverlustes des Filters und der Bestimmung der Gewichtsänderung im trockenen Zustand ohne Klimatisierung vergleichbar. Die Methodik des Filtrationsverfahrens der Bundesanstalt für Gewässerkunde (M3) berücksichtigt die auftretenden Schwankungen des Filtergewichtes durch die hygroskopische Wasseraufnahme, in dem die Filter zur Leer- und Vollgewichtsbestimmung unter definierten Bedingungen klimatisiert werden. Aufgrund mehrerer Studien zur Ermittlung der Sättigungsdauer und der Sättigungskennlinie des verwendeten Papierfilters beträgt die Zeit der Klimatisierung 60 min bei einer relativen Luftfeuchte von 41 % und einer Raumtemperatur von 24,1 bis 24,3 °C. Der Ausspülverlust des Filters wird demgegenüber nicht berücksichtigt.

ALLGEMEINES	Methodenbezeichnung	M1 "Alte Bundesländer"	M2 "Neue Bundesländer "	M3 "BfG Methode"	M4 "CHM Ú Methode"
	Norm	DIN 38 409 H2 - 2	DIN 38 409 H2 - 2	DK 556.535.6	CSN 830 530
	Untersuchte Gewässer	Fließgewässer Niedersachsen	Fließgewässer Sa., Sa.-An, Bra, Meck. Vor., Berlin	Bundeswasserstraßen	Fließgewässer CSR
	Probenahme	Einpunktmessung	Einpunktmessung	Ein- und Vielpunktmessung	Integrationsmessung
	Verfahren	Unterdruckfiltration	Unterdruckfiltration	Filtration	Filtration
	Probenvolumen [L]	1	1	3 – 5	1
	Filtertyp	Zellulose-Acetat-Filter (Sartorius)	Glasfaservorfilter GF 92 (Schleicher & Schüll)	Papierfilter (Pyramiden-Filterpapier 202 "Melitta")	Papierfilter (Filtrak 389 Weißband)
	Porengröße	0,45 µm	k. A.	ca 6,1 µm	ca 3,4 µm
	Retentionsvermögen	k. A.	99,97 % > 1 µm	k. A.	k. A.
	FILTRATIONSABLAUF	Filtervorbehandlung	100 ml Aqua dem. filtrieren	100 ml Aqua dem. filtrieren	Klimatisierung der Filter 1 h (41 % rel. Lf, Temp. 24,1 – 24,3°C).
Trocknung		8 h / 105 °C (mit Wägeschälchen)	8 h / 105 °C (mit Wägeschälchen)	8 h / 105 °C (mit Wägeschälchen)	
Abkühlung (Exsikkator)		30 min	30 min	30 min	
Leergewichtsbestimmung		auf 0,1mg	auf 0,1mg	unter klimatisierten Bedingungen auf 1mg	auf 0,1mg
Filtrationsort		Labor (Unterdruck)	Labor (Unterdruck)	Vor Ort	Labor
Trocknung (Trockenschrank)		8 h / 105 °C (mit Wägeschälchen)	8 h / 105 °C (mit Wägeschälchen)	8 h / 90 +/- 2°C	8 h / 105 °C (mit Wägeschälchen)
Abkühlung (Exsikkator)		30 min	30 min	Klimatisierung der Filter 1 h (41 % rel. Lf, Temp. 24,1 – 24,3°C)	30 min
Vollgewichtsbestimmung		auf 0,1mg	auf 0,1mg	unter klimatisierten Bedingungen auf 1mg	auf 0,1mg

Tab. 1: Angewandte gravimetrische Filtrationsverfahren zur Schwebstoffbestimmung im Elbe-EZG.

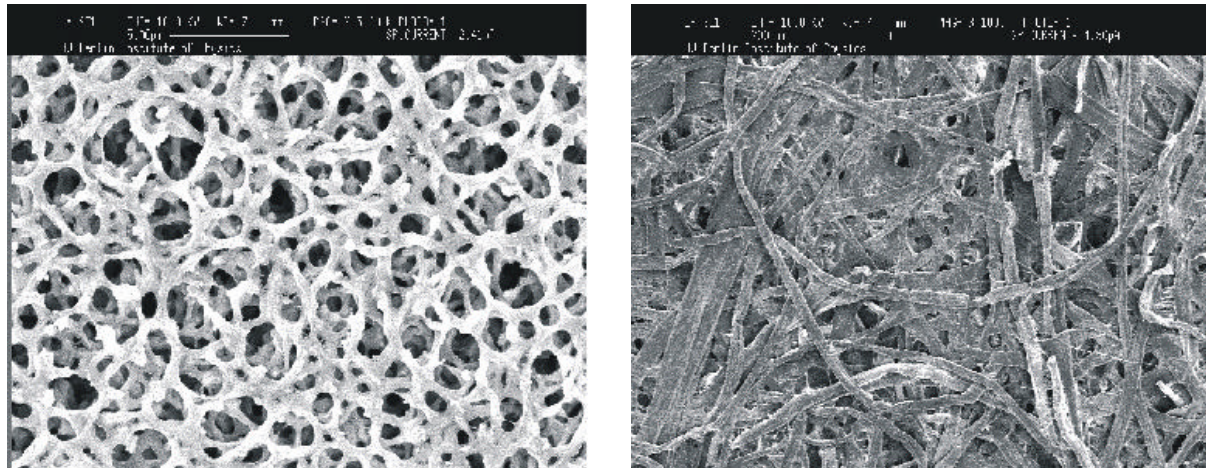


Abb. 3: Definierbare Porengröße am Cellulose-Acetat-Filter (li.) und mittlerer Porendurchmesser bzw. Retentionsvermögen bei der Verwendung von Cellulosefasern (Filtrak, re.)  
 Quelle: SCHMIDT R. (1997) S.25).

Generell unterscheiden sich die Labormethoden zur Schwebstoffbestimmung nicht durch den Ablauf der Trockenmassebestimmung, sondern durch das dabei verwendete Filtermaterial (Abb. 3). Während für den Cellulose-Acetat-Filter ein definierter Porendurchmesser angegeben werden kann, bestehen die Papierfilter und der Glasfaserfilter aus gepresstem Material, so dass nur ein Richtwert für die mittlere Porengröße verwendet wird. Der Hersteller des GF 92 gibt ein Retentionsvermögen von 99,7 % für Partikel > 1µm an (Tab. 2).

Methodenbezeichnung	M1 "Alte Bundesländer"	M2 "Neue Bundesländer "	M3 "BfG Methode"	M4 "CHWJ Methode"
Norm	DIN 38 409 H2 - 2	DIN 38 409 H2 - 2	DK 556.535.6	CSN 830 530
Filterdurchmesser	55 mm	55 mm		
Filterleergewicht	ca. 80 mg	ca. 140 mg	ca. 2500 mg	ca. 1000 mg
hygroskopische Gewichtszunahme (10 - 60 % r.Lf.)	ca. 3 mg	< 1 mg	ca. 110-130 mg	ca. 25 mg
Ausspülverlust [mg/l]	<1 mg	<1 mg	ca. 5 mg	ca. 2 mg
Eigenschaften	aschefrei	Gewichtskonstant bis 500 °C		
Preis [DM]	1,86	0,58	0,05	unbek.

Tab. 2: Merkmale der verwendeten Filtermaterialien

### Versuchsdurchführung zur Bestimmung des Wirkungsgrades der gravimetrischen Filtrationsmethoden

Um die Effektivität der Abscheidung von ungelösten Stoffen aus einer Wasserprobe für die einzelnen Methoden zu bestimmen, wurden Standardsuspensionen mit einem bekannten Schwebstoffgehalt und einer definierten Korngrößenzusammensetzung erstellt. Als Suspensionsmittel diente demineralisiertes Wasser. Jeder einzelne Standard wurde mit jeder Methode 10 mal analysiert. Um den Versuchsablauf möglichst realitätsnah zu gestalten, wurden die relevanten, im Einzugsgebiet der Elbe auftretenden, Schwebstoffkonzentrationen ermittelt und zusammengestellt. Unter Niedrig- bis Mittelwasserabflüssen sind demzufolge Schwebstoffwerte von 10 – 50 mg/l charakteristisch. Daher wurden 4 zu analysierende Standardkonzentrationen von 10, 20, 30 und 50 mg/l erstellt. Das in Suspension zu bringende Feststoffgemisch wurde der Sohle eines Nebengewässers der Elbe entnommen, bei 550°C geglüht und der typischen Korngrößenverteilung des Schwebstoffs in der Elbe angepasst (Abb. 4).

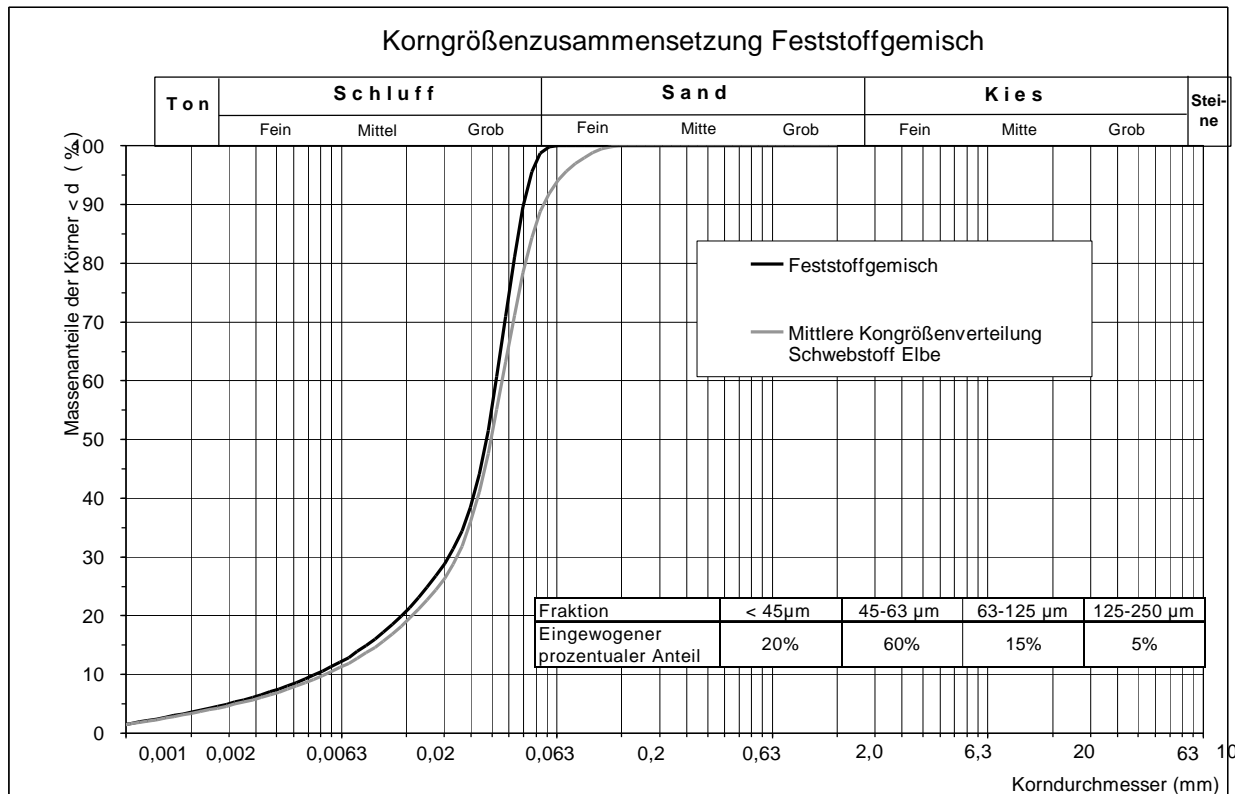


Abb. 4: Anpassung des verwendeten Feststoffgemisches an die mittlere Korngrößenzusammensetzung des Schwebstoffes der Elbe

Die Versuchsdurchführung erfolgte im gewässermorphologischen Labor der Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz (BÖGEHOLD 2000).

**Effizienz der gravimetrischen Filtriermethoden**

Die Effizienz der 4 zu untersuchenden Methoden ergibt sich aus der Höhe des analysierten Schwebstoffgehaltes an der jeweiligen Standardkonzentration. In Abbildung 5 sind die Mittelwerte aus den 10 Einzelmessungen pro Standard für jede Methode in mg/l angegeben. Es zeigt sich, dass die Effizienz der einzelnen Methoden mit zunehmenden Schwebstoffgehalt ansteigt. Dies ist mit der zunehmenden Porenabdichtung des Filtermaterials in Abhängigkeit von der Menge des Schwebstoffes zu erklären. Demzufolge kann man im niedrigen Konzentrationsbereich mit den höchsten Abweichungen je nach verwendetem Filtertyp und Methode rechnen, was durch den Versuch bestätigt wird. Dieser Trend ist bei allen Methoden bis auf die Methode M4 des CHMU, wobei die Abnahme der Effizienz um 2,1 % zu vernachlässigen ist, nachzuvollziehen. Besonders auffällig ist die Vergleichbarkeit der Methoden nach DIN – Norm der Alten und Neuen Bundesländer und der tschechischen gravimetrischen Filtrationsmethode. Die erzielte Effektivität ist mit 90 – 95% als gut zu bewerten (Tab. 3).

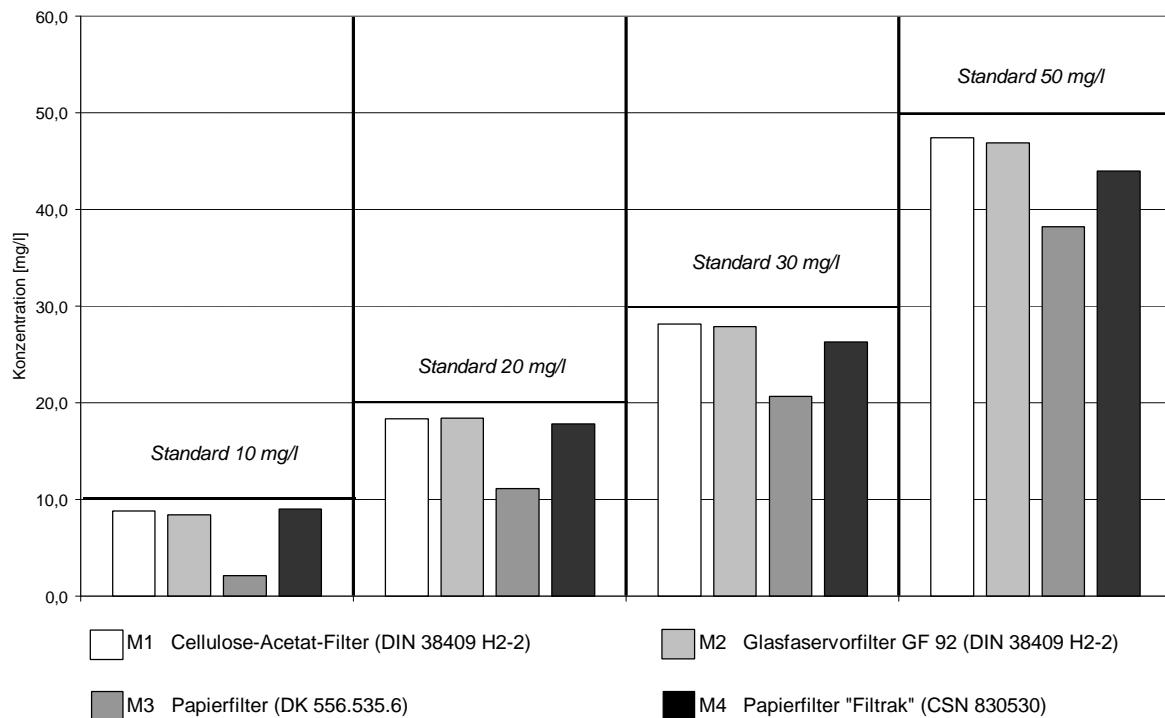


Abb. 5: Analyzierte Schwebstoffkonzentrationen an 4 Suspensionsstandards bekannter Konzentration nach 4 gravimetrischen Bestimmungsverfahren unter Verwendung der Mittelwerte aus 10 Einzelmessungen pro Standard und Methode

Der Wirkungsgrad der Methode M3, der Bundesanstalt für Gewässerkunde ist jedoch nicht als zufriedenstellend anzusehen. Die Effizienz steigt zwar mit zunehmendem Schwebstoffgehalt stark an (Abb. 5), erscheint aber auch im Konzentrationsbereich von 50 mg/l mit einer Effektivität von 76,4 % nicht geeignet absolute Schwebstoffkonzentrationen mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen (Tab. 3).

	M1 "Alte Bundesländer"		M2 "Neue Bundesländer "		M3 "BfG Methode"		M4 "CHM Ú Město de"	
	DIN 38 409 H2 - 2		DIN 38 409 H2 - 2		DK 556.535.6		CSN 830 530	
Standard	Effizienz	Stabw.	Effizienz	Stabw.	Effizienz	Stabw.	Effizienz	Stabw.
10 mg/l	89,1	1,1	89,5	1,1	21,2	0,8	90,0	0,9
20 mg/l	90,6	0,9	93,6	0,5	55,7	0,9	89,2	0,8
30 mg/l	92,5	0,6	91,9	0,6	69,0	2,4	87,7	1,5
50 mg/l	94,7	0,7	92,4	1,5	76,4	4,6	87,9	0,7

Tab. 3: Effizienz der untersuchten gravimetrischen Filtrationsverfahren unter Angabe der Standardabweichung (Stabw.) in Bezug auf jeweils 10 Proben

Die Gründe hierfür liegen größtenteils in dem nicht berücksichtigten Ausspülverlust der Papierfilter. Dieser beträgt im Durchschnitt 5 mg/l (BULLA 1992, SCHMIDT 1997, BÖGEHOLD 2000) und würde, wenn man ihn einberechnet, die Effektivität der Schwebstoffbestimmung im niedrigen auf 65 % und im hohen Konzentrationsbereich auf 86 % ansteigen lassen. Allgemein ausschlaggebend für die Qualität der Trockenmassebestimmung ist es jeglichen Einfluss der Luftfeuchte auf das Messergebnis durch den Einsatz eines Exsikkators zu vermeiden (Tab. 2). Die durch die BfG angewandte Klimatisierung der Papierfilter unter definierten Bedingungen gewährleistet einen hohen Probendurchsatz von ca. 1600 Stück pro Monat. Inwieweit die hygroskopische Feuchteaufnahme des Filtrats bei der Vollgewichtbestimmung das Messergebnis beeinflusst, ist jedoch unbekannt.

## Schlussfolgerungen

Durch den vorgenommenen Laborversuch zur Effektivität der angewandten gravimetrischen Filtriermethoden konnte dargestellt werden, dass die Messergebnisse der Bundesländer und Tschechiens vergleichbar sind. Um flussgebietsübergreifende Betrachtungen der Schwebstoffführung vorzunehmen, ist es daher nicht nötig eine einheitliche binationale Methode für die Schwebstoffbestimmung zu entwickeln. Die Methodik der Bundesanstalt für Gewässerkunde sollte zur weiteren Vergleichbarkeit der DIN-Norm 38409 H2 – 2 angepasst werden. Welcher Filtertyp zur Durchführung der DIN-Norm Verwendung findet, ist für die Schwebstoffbestimmung nicht ausschlaggebend, sondern vielmehr von darauffolgenden Analysen, wie der Ermittlung der organischen Substanz oder C/N- Analysen (Glasfaserfilter), abhängig (PRAST 2000). Um nicht nur die Vergleichbarkeit der Labordaten sondern auch der Feldmessungen zu gewährleisten, ist es wichtig den Einfluss der unterschiedlichen Probenahmeverfahren, der Messfrequenz und des Messpunktes im Flusslauf auf das Untersuchungsergebnis zu ermitteln.

## Literaturverzeichnis

BÖGEHOLD, M. (2000): Methodenvergleich zur Schwebstoffmessung. Dipl.Arbeit Universität der Bundeswehr – München. München, 1-74.

BULLA, S. (1992): Untersuchungen zur Genauigkeit und Vergleichbarkeit gängiger Filtermethoden zur Bestimmung des Schwebstoffgehaltes in Fließgewässern. Unveröffentl. Dipl.Arbeit FH Aachen-Abt. Jülich, 1992.

DIN 38409, Teil 2: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)- Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H2), 03/1987.

DVWK (1986): Schwebstoffmessungen DK 556.535.6 Schwebstoff. DVWK Regeln 125/1986. Hamburg, 1-42.

Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L327/1: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23.Oktober 2000.

GHO (1987): Feststoffbeobachtung in schweizerischen Gewässern - Die mengenmässige Erfassung von Schwebstoffen und Geschiebefrachten. Bern 1987, 1-91.

IKSE (1991): Vereinbarung über die Internationale Kommission zum Schutz der Elbe. Amtsblatt nr. L 321 vom 23/11/1991.

IKSR (1998): Vergleichsmessungen Messgeräte und Messmethoden – Feststoff im Rhein, 10 – 12 März 1998.

PRAST, M. (2000): Membranfilter contra Glasfaserfilter. unveröffentl. Ber., BfG-Koblenz, 1-13.

SCHMIDT R. (1997): Filtriermethoden zur Bestimmung des Schwebstoffgehalts. Dipl.Arbeit Technische Fachhochschule Berlin. Berlin, 1-56.

WILKEN R.-D. et al. (1991): Fakten und Hypothesen zum Schwebstoff- und Schadstofftransport in der Elbe. Sonderdruck GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH 91/E/35. Aus: Vom Wasser (1991), **76**, 167-189.