

# Eine geeignete Probenahmestrategie für die Spurenstoffquantifizierung

---



---

Bioplan, Benedikt Lambert

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer.

Abschlussveranstaltung 24.03.2015 Osnabrück.

Eine geeignete Probenahmestrategie für die Spurenstoffquantifizierung

# Voruntersuchung und Routinebeprobung im Untersuchungsvorhaben

---

- Feststoffsammleruntersuchung im Zulauf Kläranlage M
- Vergleich 7-tägige Zwischenlagerung (4°C gekühlt, gefroren)
- Routinebeprobung
  - 4 Messkampagnen (Juni, Juli, August, September 2013)
  - TW, RW, 7 Tagesmischproben während Messkampagne
  - Gefrierkonservierung

# Vorversuche Kläranlage M, Herstellung von Überstandswasser- und Sedimentproben in 1 m<sup>3</sup> Edelstahlgefäß - 5 Tage Absetzzeit -

---



**Überstandswasser: 21 mg AFS/l  $\pm$  18 g TM**



**Sediment: 157 mg AFS/l  $\pm$  134 g TM**

---

Bioplan, Benedikt Lambert

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer.

Abschlussveranstaltung 24.03.2015 Osnabrück.

Eine geeignete Probenahmestrategie für die Spurenstoffquantifizierung

## Partikelabhängige Bestimmbarkeit von DEHP und Cadmium im Zulauf Kläranlage M, Vorversuche, n = 3

	AFS	DEHP	Cadmium
	in mg/l	in µg/l	in µg/l
Gesamtprobe	178	5,34	0,090
Überstandswasser	21	0,40	<0,010
Kläranlagenablauf <sup>1</sup>	-	0,32	0,016
Bestimmungsgrenzen	5	0,10	0,010 <sup>2</sup>

1 Durchschnittswert aller Messungen dieses Untersuchungsvorhabens

2 Bei der Hauptuntersuchung konnte eine Bestimmungsgrenze von 0,002 µg/l erreicht werden

# Bestimmbarkeit von DEHP und Cadmium im Zulauf Kläranlage M, Voruntersuchung, n = 3

	DEHP	Cadmium
Wasseruntersuchung (Gesamtgehalte)		
Messwert (M) in µg/l	5,34	0,09
Bestimmungsgrenze (B) in µg/l	0,10	0,01 <sup>1</sup>
M/B	53,4	9,0
Feststoffuntersuchung (Gesamtgehalte)		
Messwert (M) in mg/kg	30	0,53
Bestimmungsgrenze (B) in mg/kg	0,05	0,10
M/B	600	5,3

1 Bei der Hauptuntersuchung konnte eine Bestimmungsgrenze von 0,002 µg Cd/l erreicht werden

## Zwischenlagerung gekühlt/gefroren, Vorversuch 7-Tagesmischprobe Kläranlage M, n = 3, Vergleich von Begleitparametern

	Zulauf		Ablauf	
	gekühlt	gefroren	gekühlt	gefroren
AFS in mg/l	156	160	3	18
CSB <sub>ges</sub> in mg/l	206	224	17,9	17,9
CSB <sub>gel</sub> in mg/l	28,4	48,5	13,8	12,2
NH <sub>4</sub> -N in mg/l	16,0	16,7	5,16	3,62
NO <sub>3</sub> -N in mg/l	0,57	1,65	5,87	5,60

## Zwischenlagerung gekühlt/gefroren, Vorversuch 7-Tagesmischprobe Kläranlage M, n = 3, Vergleich von Spurenstoffen

	Zulauf		Ablauf	
	4°C	-18°C	4°C	-18°C
	in µg/l			
Cadmium	0,142	0,162	0,004	0,009
Nickel	7,43	7,05	2,44	2,17
DEHP	5,03	3,97	0,47	0,51
Fluoranthen	0,051	0,035	0,003	0,004
Diuron	0,047	0,051	0,047	0,048
Isoproturon	0,049	0,044	0,042	0,043
4-iso-Nonylphenol	0,220	0,253	0,083	0,085

# Kläranlage W, Beispiel für Flockenbildung durch Gefrieren. Trockenwettermischprobe August 2013



**AFS = 417 mg/l**  
**GV<sub>AFS</sub> = 74 M-%**

**AFS = 76 mg/l**  
**GV<sub>AFS</sub> = 8 M-%**

Bioplan, Benedikt Lambert

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer.

Abschlussveranstaltung 24.03.2015 Osnabrück.

Eine geeignete Probenahmestrategie für die Spurenstoffquantifizierung

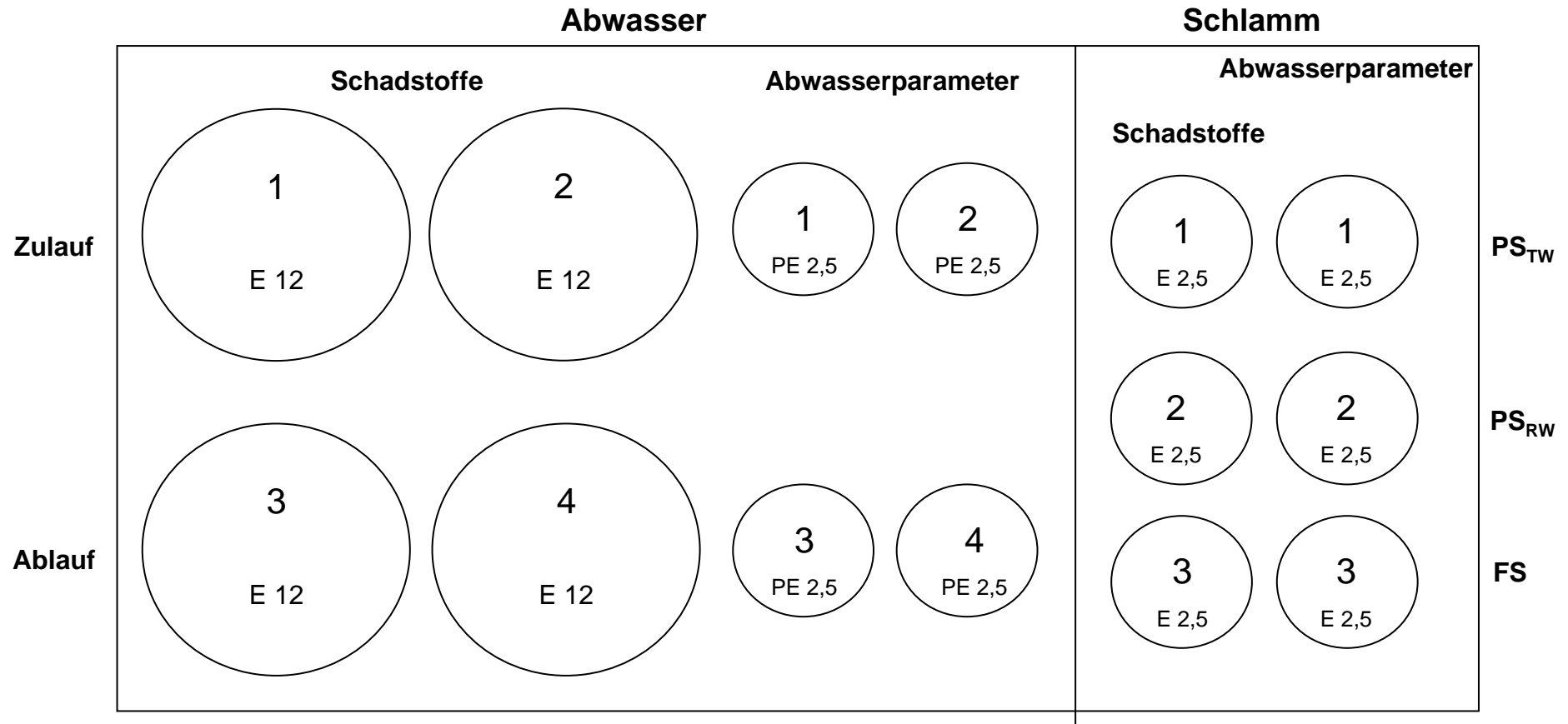


# Abstimmung mit den Kläranlagen im Untersuchungsvorhaben

---

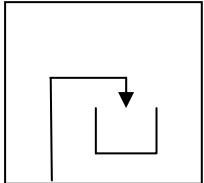
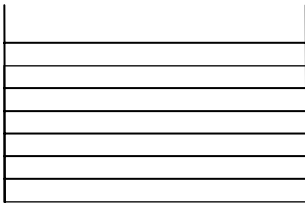
- Vor-Ort-Termin
- Festlegung verantwortliches Kläranlagenpersonal
- Volumenproportionale Probenahme, Tagesmischproben
- Probenahme in Abhängigkeit des Zuflusses (TW, RW)
- Probenahmeprotokoll mit Tageszuflussmenge
- Gefriertruhe
- 12l-Edelstahlgefäße (2x Probenehmer, 4x Sammelbehälter)
- Edelstahlrührstab für Probenhomogenisierung
- 1l-Edelstahlschöpfer für Befüllung Sammelgefäß

# Probenahmegefäße der Gefriertruhe



E12: 12l-Edelstahlbehälter  
 PE 2,5: 2,5l-PE-Behälter  
 E 2,5: 2,5 l-Edelstahlbehälter

# Herstellung der Abwassermischprobe innerhalb eines Monats

1	2	3	4	5	6
<b>Tagesmischproben-herstellung</b>	<b>Teilprobe entnehmen</b>	<b>Mischproben-herstellung</b>		<b>Auftauen</b>	<b>Homogenisierung</b>
<p style="text-align: center;"><b>Probenehmer</b></p> <div style="text-align: center;">  </div> <ul style="list-style-type: none"> <li>• durchfluss-proportional</li> <li>• alter Saugschlauch</li> <li>• Temperierung 4°C</li> <li>• Σ 8 l pro Tag</li> <li>• 12 l Edelstahl-sammelgefäß</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Homogenisierung mit Edelstahlstab</li> <li>• 1l-Teilprobe mit Edelstahlbecher</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Zwischenlagerung Gefrierschrank</b></p> <div style="text-align: center;">  </div> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Σ 7 x 1l</li> </ul>	<b>Probentransport ins Labor</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lufttemp. 20°C</li> <li>• Probentemp. 0°C</li> <li>• Auftauzeit 1 Tag</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flockenzer-schlagung</li> <li>• Herstellung Teilproben</li> <li>• Zwischenlagerung im Kühlschrank</li> </ul>

## Probenahmeprotokoll Herstellung der 7-Tagesmischprobe Kläranlage M, Kampagne 4, September 2013

Trockenwetter < 12.000 m <sup>3</sup> /d			Regenwetter > 15.000 m <sup>3</sup> /d		
Tagesmischprobe	Datum	Q <sub>zu</sub> in m <sup>3</sup> /d	Tagesmischprobe	Datum	Q <sub>zu</sub> in m <sup>3</sup> /d
1	03.09.2013	5.045	1	08.09.2013	18.000
2	04.09.2013	4.939	2	09.09.2013	19.366
3	05.09.2013	5.119	3	10.09.2013	17.087
4	06.09.2013	5.052	4	11.09.2013	12.564
5	24.09.2013	7.578	5	12.09.2013	17.905
6	26.09.2013	6.972	6	13.09.2013	22.247
7	28.09.2013	6.754	7	15.09.2013	22.314
Ø 5.923			Ø 18.497		

Ø RW/TW = 18.497/5.923 = 3,12

Bioplan, Benedikt Lambert

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer.

Abschlussveranstaltung 24.03.2015 Osnabrück.

Eine geeignete Probenahmestrategie für die Spurenstoffquantifizierung

# Probentransport im Untersuchungsvorhaben

---

- Stichtagsrundfahrt
- Mischprobe (7l-Probenvolumen) gefroren, Edelstahlgefäß mit Deckel, ohne Dichtung
- Probenidentität durch Nummer auf Gefäß und Probenbegleitblatt
- Doppelter Satz an Probegefäßen (1x leer, 1x voll)

# Probenbegleitblatt, Kampagne 2, Juli 2013, Anlieferung 01.08.2014

Abwasser			Schlamm		
P-Nr.	Klieranlage	Probenbezeichnung	P-Nr.	Klieranlage	Probenbezeichnung
1	M	TW-Zulauf	1	M	TW-Primärschlamm
2	M	RW-Zulauf	2	M	RW-Primärschlamm
3	M	TW-Ablauf	3	M	Faulschlamm
4	M	RW-Ablauf			
5	W	TW-Zulauf	1	W	TW-Primärschlamm
6	W	RW-Zulauf	2	W	RW-Primärschlamm
7	W	TW-Ablauf	3	W	Faulschlamm
8	W	RW-Ablauf			
9	H	TW-Zulauf	1	H	TW-Primärschlamm
10	H	RW-Zulauf	2	H	RW-Primärschlamm
11	H	TW-Ablauf	3	H	Faulschlamm
12	H	RW-Ablauf			

Bioplan, Benedikt Lambert

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer.

Abschlussveranstaltung 24.03.2015 Osnabrück.

Eine geeignete Probenahmestrategie für die Spurenstoffquantifizierung

## Repräsentativität der 7-Tagesmischproben dokumentiert anhand der Zuflussdifferenzierung von Begleitparametern

	Trockenwetter		Regenwetter		
	Zu	Ab	Zu	Ab	Ab
K <sub>S4.3</sub> in mmol/l	8,29	3,73	4,43	3,04	3,04
CSB in mg/l	511	27,5	396	27,0	27,0
NH <sub>4</sub> -N in mg/l	31,1	1,01	14,7	0,77	0,77

Durchschnitt der 4 Kampagnen und 3 Kläranlagen

# Plausibilisierung der Probenahme anhand des Begleitparameters $Zn_{ges}$

Kläranlage	Trockenwetter		Regenwetter	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
	in $\mu\text{g/l}$		in $\mu\text{g/l}$	
M	220	48	233	28
W	351	35	385	43
H	230	43	239	43
Ø	267	42	286	38

Ø der 4 Probenahmekampagnen Juni - September



## Plausibilisierung der Probenahme bei Trockenwetter anhand der fremdwasserbedingten Zuflussabnahme von Juni - September

---

Kläranlage	Abnahme Tageszufluss	Zunahme NH <sub>4</sub> -N
	in %	
M	45	49
W	33	54
H	20	16
Ø	33	40

# Zentrale Bedeutung der Gefrierkonservierung für die Probenahme

---

- Flockenhomogenisierung notwendig
- Nur Gesamtgehalte bestimmbar
- Langzeitprobenahme: Eine Mischprobe charakterisiert die Kläranlage
- Probentransport als Stichtagsrundfahrt möglich
- Probenanlieferung ins Labor: Termin frei wählbar, Probenanzahl hoch,  
Planbarkeit der Analysen

# Vorschlag für zukünftige Probenahme des Kläranlagenablaufes

---

- Vorhandenen Probenehmer verwenden
- Zusätzlich:                   2x 12 l-Edelstahlbehälter (1x Probenehmer, 1x Gefrierschank)  
  Gefrierschrank für 12 l-Sammelbehälter  
  Edelstahlmessbecher 0,5 l und Edelstahlrührstab
- 0,5 l-Teilprobe der Tagesmischprobe in 12 l-Sammelgefäß (Gefrierschrank)
- Langzeitprobenahme:   z.B. 2 Sommer- und 2 Wintermonate  
   $\Sigma$  20-Tagesmischproben je 0,5 l, Auswahl der  
  Beprobungstage nach Plan
- Erstellung Probenahmeprotokoll mit Zuflusswassermengen durch Kläranlagenpersonal
- Flockenhomogenisierung und ausschließlich Gesamtgehaltbestimmung

# Vorschlag für zukünftigen Probentransport

---

- Leerguttransport über Paketdienst
- Probenabholung durch eingewiesenes Personal
- Probentransport als Stichtagsrundfahrt (Gefrierzwischenlagerung)
- Sammelanlieferung ins Labor: Termin wählbar, Probenanzahl hoch
- Probenabgabe im Labor: Gefäßnummer und Probenbegleitblatt

# Schlussfolgerungen

---

- Die Feststoffbeprobung zur Senkung der Bestimmungsgrenze der partikelgebundenen Analyten ist für den Kläranlagenzulauf nicht notwendig und für den Kläranlagenablauf nicht möglich
- Die Gefrierkonservierung ermöglicht die Charakterisierung einer Kläranlage über eine Langzeitmischprobe und die Planbarkeit und gemeinsamen Analyse einer größeren Probenanzahl
- Die Wahl der gefrorenen Zwischenlagerung resultiert nicht nur aus der 7-tägigen (Vorversuch gefroren/gekühlt), sondern auch der vorgesehenen Langzeitlagerung (mehrere Monate)
- Die durch das Gefrieren veränderten Phasenanteile (gelöst/partikulär) sind nicht nachteilig, da insbesondere im Kläranlagenablauf nur eine Gesamtuntersuchung der Wasserproben möglich ist (Messwerte im Bereich Bestimmungsgrenze)

# Schlussfolgerungen

---

- Der Haupteffekt der vorgeschlagenen Langzeitbeprobung liegt in der Abnahme der Wertestreuung. Erst hierdurch rechtfertigt sich die aufwändige Analytik
- Die vorgeschlagene Beprobung erfordert einen geringen Mehraufwand gegenüber der bisherigen Abwasserprobenahme, ermöglicht trotz separater Fahrten einen aufwandsarmen Probentransport (Stichtagsrundfahrt) und erlaubt eine frühzeitige Ankündigung einer größeren Probenanzahl (Laboranlieferung)