Sonderabdruck aus
SCHWEIZERISCHE ZEITSCHRIFT FÜR HYDROLOGIE
BIRKHÄUSER VERLAG BASEL
Vol. 31 1969 Fasc. 1

Probenkonservierung für chemische Untersuchungen an häuslichen und kommunalen Abwässern und Kläranlagenabflüssen

(Beiträge zur chemischen Wasser- und Abwasseranalyse Nr. 7)

Von H. R. HEGI und ERIKA FISCHER¹⁾

Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich. Direktion: Prof. Dr. O. Jaag

1. Einleitung

Die in häuslichen und kommunalen Abwässern zu bestimmenden Stickstoff- und Phosphorkomponenten, die ungelösten Stoffe sowie die summenmässig erfassbaren organischen Stoffe sind in den Proben labil und sollten daher möglichst rasch nach der Probenahme bestimmt werden. Das bedeutet, dass die betreffenden Untersuchungen an Ort und Stelle erfolgen müssten; oftmals fehlen aber dazu die nötigen Einrichtungen, und die Proben müssen in das Laboratorium transportiert werden. Auch aus arbeitstechnischen Gründen ist es häufig erwünscht, die Untersuchung zurückzustellen, bis sich eine grössere Anzahl Proben angesammelt hat. Ausserdem werden Proben oft im Verlauf längerer Zeit – bis zu 24 Stunden, gelegentlich länger – gesammelt, weshalb schon während des Sammelns der Proben Veränderungen eintreten können. Aus allen diesen Gründen ergibt sich die Notwendigkeit, die Proben zu konservieren, sei es durch Einfrieren, Kühlhalten, Zugabe chemischer Konservierungsmittel oder durch Kombination dieser Möglichkeiten.

Untersuchungen über die Konservierung durch Einfrieren sind von MORGAN und CLARKE [7], FOGARTY und REEDER [2] sowie ZANONI [8] publiziert worden. Diese Konservierungsmethode wurde für Nitrat, Nitrit, Ammonium, organischen Stickstoff, den biochemischen Sauerstoffbedarf und den Kaliumdichromatverbrauch als weitgehend zuverlässig befunden. Beim pH-Wert wurden Zunahmen um 0,5 bis 1 pH-Einheit festgestellt. LOEHR und BERGERON [6] führten Untersuchungen über die Haltbarkeit bei verschiedenen Temperaturen ohne Konservierungsmittel durch. HELLWIG [4, 5] und BREZONIK [1] befassten sich mit der Probenkonservierung mittels Quecksilber(II)-chlorid. HATFIELD und PHILLIPS [3] prüften die Konservierung mit Säure. In den «Standard Methods» [10] wird festgestellt, dass für die Konservierung der re-

¹⁾ Fräulein Margaret Hotz sei für die gewissenhafte Ausführung eines grossen Teils der experimentellen Untersuchungen bestens gedankt.

gelmässig zu bestimmenden Komponenten keine Konservierungsmethode allein völlig befriedige und das Konservierungsmittel daher mit Rücksicht auf die durchzuführenden Bestimmungen ausgewählt werden solle. Für die Bestimmung der ungelösten Stoffe seien sämtliche Konservierungsmethoden ungeeignet. Bei einzelnen Komponenten bestehen weitere Vorschriften: Für die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs darf kein Konservierungsmittel angewendet werden; die Proben sind sofort auf 3–4 °C zu kühlen. Für Nitrat, Nitrit, Ammonium und Kaliumdichromatverbrauch ist die Konservierung mit 0,8 ml konzentrierter Schwefelsäure pro Liter Probe vorgesehen: bei Nitrat, Nitrit und Ammonium ist die Zeitdauer der Konservierung auf 24 Stunden begrenzt. Bei Phosphat wird die Zugabe von 5 ml Chloroform pro Liter Probe empfohlen. In den «Deutschen Einheitsverfahren» [9] wird vorgeschrieben, Nitrat, Nitrit und Ammonium mit 5 ml Chloroform pro Liter zu konservieren, sofern die Proben bis zur Untersuchung länger als drei Stunden aufbewahrt werden müssen. Für den Kaliumpermanganatverbrauch (Oxydierbarkeit) wird angegeben, dass die Zugabe von Schwefelsäure bis zu pH 1 die Zersetzung der organischen Stoffe verzögere, aber nicht vollständig hemme.

Unsere eigenen Untersuchungen erstreckten sich auf Kaliumpermanganatverbrauch, biochemischen Sauerstoffbedarf, die gesamten ungelösten Stoffe, gelöstes Orthophosphat, Nitrat, Nitrit, Ammonium und Kjeldahlstickstoff in städtischem Abwasser und in Abflüssen mechanisch-biologischer Kläranlagen. Den Einfluss der Probenkonservierung (zum Beispiel durch Einfrieren) auf den pH-Wert haben wir nicht untersucht, da wir voraussetzten, dass er an Ort und Stelle bestimmt oder registriert wird. Auch betreffend den Gesamtphosphor haben wir keine Untersuchungen durchgeführt, da nicht zu erwarten ist, dass sich dessen Gehalt während der Aufbewahrung ändert. Bei den Untersuchungen über die gesamten ungelösten Stoffe beschränkten wir uns auf Kläranlagenabflüsse, da die Bestimmung der ungelösten Stoffe in Rohwässern eine untergeordnete Rolle spielt.

Unseren Untersuchungen wurden folgende Voraussetzungen bzw. Fragestellungen zugrunde gelegt:

1. Nach Möglichkeit werden in der Praxis die Proben eingefroren. Das Einfrieren ist für die meisten Bestimmungen die zuverlässigste Konservierungsmethode. Immerhin war festgestellt worden, dass bei der Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe in Kläranlagenabläufen in durch Einfrieren konservierten Proben höhere Werte ermittelt werden als in frischen. Die Erscheinung ist, wie bestätigt werden konnte, auf die Ausfällung von Kalziumkarbonat und vermutlich auch von Kalziumphosphat beim Einfrieren zurückzuführen. Wir haben daher den Einfluss der Konservierung durch Einfrieren auf die ungelösten Stoffe und das gelöste Orthophosphat untersucht.

2. Für das Einfrieren fehlen am Probenahmeort und zum Transport vielfach die nötigen Tiefkühlrichtungen, und im Laboratorium sind sie zeitweise überfüllt. Zudem lohnt sich für verhältnismässig kurze Aufbewahrungszeiten (bis zu etwa 24 Stunden) das Einfrieren nicht. Es muss daher noch eine andere Konservierungsmethode zur Verfügung stehen, nämlich die Zugabe eines chemischen Konservierungsmittels. Lufttemperaturen, wie sie im Sommer öfter auftreten, sind zu berücksichtigen; wir haben eine Aufbewahrungstemperatur von 20 °C gewählt. Ein Konservierungsmittel sollte möglichst für sämtliche in kommunalen und häuslichen Abwässern normalerweise zu bestimmenden Komponenten geeignet sein und auch bei den Bestimmungen

nicht störend in Erscheinung treten. Wir haben Schwefelsäure und Chloroform in Betracht gezogen; beide werden in der Praxis angewendet. Über die Wirksamkeit der beiden Konservierungsmittel sind in der uns zugänglichen neueren Literatur nur spärlich Erfahrungen publiziert worden. Quecksilber(II)-chlorid – an sich ein ausgezeichnetes Konservierungsmittel – hat, wie auch HELLWIG in seiner zweiten Publikation erwähnt [5], den Nachteil, bei manchen Bestimmungen zu stören; wir haben daher keine Versuche mit diesem Konservierungsmittel ausgeführt.

3. In den einzelnen Veröffentlichungen wurden bisher nur selten verschiedene Konservierungsmethoden miteinander verglichen, sondern meistens jeweils nur die Erfahrungen mit einer einzigen Konservierungsmethode mitgeteilt. Es dürfte aber von Interesse sein, zu denselben Proben mehrere Konservierungsmethoden miteinander zu vergleichen. In solche Vergleichsuntersuchungen wurde auch die Aufbewahrung der Proben ohne Konservierungsmittel bei 20°C und in einzelnen Fällen bei tieferen Temperaturen einbezogen.

2. Experimenteller Teil

2.1 Untersuchungsschema

Bei allen Versuchen wurden die mit bestimmten Konservierungsmethoden nach bestimmten Zeiten ermittelten Werte den durch Sofortbestimmung gefundenen Werten gegenübergestellt.

2.2 Probenkonservierung

Die Probenaufbewahrung und -konservierung erfolgte in der Regel in Polyäthylenflaschen von 1 Liter Inhalt.

Probenkonservierung durch Einfrieren: Die Proben wurden durch Einstellen in eine Tiefkühltruhe bei -18°C bis -22°C eingefroren und während 48 Stunden bzw. 7 Tagen aufbewahrt. Zum Auftauen wurden die Probeflaschen in heisses Wasser eingestellt, wobei durch öfteres Bewegen dafür gesorgt wurde, dass keine lokale Erwärmung des Flascheninhaltes stattfinden konnte.

Probenkonservierung mit Schwefelsäure: Zugabe von 0,8 ml konz. Schwefelsäure p.a. pro Liter Probe, Aufbewahrung in der Regel im Dunkeln. Die konservierten Proben wurden unmittelbar vor der Durchführung der Bestimmungen mit Natronlauge wieder auf den ursprünglichen pH-Wert eingestellt.

Probenkonservierung mit Chloroform: Zugabe von 5 ml Chloroform pro Liter Probe, Aufbewahrung in der Regel im Dunkeln.

2.3 Ausführung der einzelnen Bestimmungen

Kaliumpermanganatverbrauch: Erhitzen in schwefelsaurer Lösung.

Biochemischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen (BSB_5): Verdünnungsmethode. Zum Teil wurden die Ansätze «beimpft», indem das Verdünnungswasser im Verhältnis 1:200 mit abgesetztem häuslichem Abwasser versetzt wurde.

Gesamte ungelöste Stoffe: Membranfiltermethode.

Nitrat: photometrisch mit Natriumsalicylat-Schwefelsäure.

Nitrit: photometrisch mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin.

Ammonium: photometrisch mit Nessler's Reagens.

Orthophosphat, gelöst: photometrisch mit Ammoniummolybdat und Zinn(II)-chlorid nach Extraktion mit Benzol-Isobutanol.

Als Arbeitsvorschriften wurden interne Vorschriften der Chemischen Abteilung unseres Institutes verwendet.

2.4 Proben

Alle Proben wurden in der Versuchsstation Tüffenwies unserer Anstalt (Zürich) erhoben. Für die Rohwasserproben diente mechanisch vorgeklärtes Abwasser der Stadt Zürich. Die Abflussproben stammten von aerob-biologischen Abwasserreinigungsanlagen. Die in Abschnitt 3 mit denselben römischen Ziffern bezeichneten, aber in verschiedenen Tabellen angeführten Proben sind nicht identisch. Die in den einzelnen Tabellen angeführten Proben sind an verschiedenen Tagen erhobene Einzelproben.

3. Versuchsergebnisse

Die in den Tabellen als Einzelwerte in Milligramm pro Liter angegebenen Werte sind Mittelwerte von mehreren (zwei bis fünf) Bestimmungen.

In den mit «%» bezeichneten Spalten der Tabellen sind die arithmetischen Mittel der bei den einzelnen Proben berechneten prozentualen Abweichungen der nach bestimmter Konservierungsart und -dauer ermittelten Werte, bezogen auf die entsprechenden Ausgangswerte (100%) angegeben.

Die mit «s» bezeichneten Spalten enthalten die Standardabweichungen der einzelnen prozentualen Abweichungen gegenüber deren arithmetischem Mittel. Sie sind nur dann angegeben, wenn wenigstens vier Einzelwerte ermittelt wurden.

Tab. 1. Kaliumpermanganatverbrauch. Probenaufbewahrung ohne Konservierungsmittel bei 20°C, 1–2°C und Konservierung durch Einfrieren.

Proben: Rohwässer	mg KMnO ₄ /l		III	IV	V	VI	VII	VIII	%	s
	I	II								
Sofortbestimmung	152	89	97	126	155	195	234	251	100	—
20°C: 24 Std.	111	62	75	96	109	147	132	196	72	7
48 Std.	100	42	47	77	88	103	152	168	58	8
72 Std.	74	40	43	70	73	95	81	157	48	8
1–2°C: 24 Std.	128	82	94	124	129	165	197	223	89	6
48 Std.	115	69	80	104	111	148	224	183	79	8
72 Std.	91	58	73	97	103	125	172	189	69	6
7 Tage	75	49	49	70	103	90	132	134	54	6
Einfrieren: 48 Std.	151	90	95	127	154	170	254	246	99	6
7 Tage	144	92	—	134	—	176	238	232	98	7
Proben: Abflüsse	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Sofortbestimmung	119	49	37	83	36	37	40	40	100	—
20°C: 24 Std.	115	49	36	92	36	32	37	37	97	7
48 Std.	107	48	35	89	32	32	42	35	95	8
72 Std.	104	42	29	76	32	29	30	34	84	6
1–2°C: 24 Std.	116	50	38	94	36	34	40	43	102	7
48 Std.	122	50	36	95	33	35	42	37	100	8
72 Std.	115	50	38	92	35	32	34	37	97	9
7 Tage	106	48	30	74	39	32	37	32	91	9
Einfrieren: 48 Std.	123	52	37	95	35	33	43	40	102	7
7 Tage	105	51	—	93	—	33	40	40	99	9

Tab. 2. BSB₅. Probenaufbewahrung ohne Konservierungsmittel bei 20°C, 1–2°C und Konservierung durch Einfrieren.

Proben: Rohwässer	mg O ₂ /l								%	s
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Sofortbestimmung	58	21	34	51	51	62	68	160	100	—
20°C: 24 Std.	32	9,5	14	28	32	40	47	120	58	12
48 Std.	22	9,4	7,5	19	23	35	42	104	46	14
72 Std.	23	5,3	4,9	14	16	24	19	95	33	13
1–2°C: 24 Std.	51	—	30	39	45	54	54	139	85	5
48 Std.	38	19	22	34	36	52	61	130	77	11
72 Std.	36	14	20	34	30	39	50	124	66	7
7 Tage	16	9,5	20	16	34	29	39	105	50	15
Einfrieren: 48 Std.	62	30	35	46	57	72	76	157	110	15
7 Tage	59	35	—	45	—	70	77	147	113	28
<hr/>										
Proben: Abflüsse	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Sofortbestimmung	21	6,0	5,4	18	3,2	5,2	5,1	4,7	100	—
20°C: 24 Std.	18	5,1	4,1	15	2,2	4,5	2,6	3,2	75	12
48 Std.	15	4,6	3,6	13	2,7	4,7	2,8	2,6	71	12
72 Std.	13	3,8	2,7	12	1,8	2,1	1,5	2,4	52	13
1–2°C: 24 Std.	21	6,4	5,6	15	3,2	5,6	3,8	3,3	93	15
48 Std.	20	5,7	5,2	16	3,1	5,3	4,4	3,9	92	6
72 Std.	18	6,1	4,3	16	3,2	6,7	4,3	4,3	95	15
7 Tage	16	6,7	4,8	13	3,2	10	4,8	3,8	102	40
Einfrieren: 48 Std.	12	9,3	3,7	9,2	3,1	5,7	5,1	3,2	88	34
7 Tage	14	4,3	—	7,6	—	7,4	4,7	4,3	85	33

Die Untersuchungen, deren Resultate in Tab. 3 zusammengestellt sind, wurden nur an Abflussproben vorgenommen. Diese wiesen nach dem Einfrieren höhere Gehalte an ungelösten Stoffen auf als bei den Sofortbestimmungen. Wie zu erwarten, ist diese Erscheinung durch die Ausfällung von Kalziumkarbonat infolge der Abkühlung oder beim Einfrieren bedingt. Dasselbe lässt sich auch beim Einfrieren von Leitungswasser feststellen. Wir versuchten daher, durch Zugabe von Salzsäure (10 ml 2*n* Salzsäure pro Liter Probe) nach dem Auftauen die Auflösung des ausgefällten Kalziumkarbonats zu bewirken; zum Vergleich setzten wir die Salzsäure auch bei Sofortbestimmungen zu. Die Proben VIII und IX enthielten grössere Mengen von Belebtschlamm.

Tab. 3. Gesamte ungelöste Stoffe. Probenkonservierung durch Einfrieren, ohne Konservierungsmittel.

Proben: Abflüsse	mg/l									%	s
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX		
Sofortbestimmung											
ohne HCl	24	21	53	9	22	6	8	283	209	100	—
mit HCl	22	21	48	8	20	7	8	234	176	94	11
Einfrieren											
ohne HCl	52	47	77	22	33	21	41	283	224	228	133
mit HCl	23	20	49	8	21	9	10	240	170	101	22

Tab. 4. Gelöstes Orthophosphat. Probenkonservierung durch Einfrieren, ohne Konservierungsmittel.

Proben: Rohwässer	mg P/l I	II	III	IV	%	s
Sofortbestimmung:						
ohne HCl	1,80	3,16	1,18	2,06	100	—
mit HCl	2,06	3,81	—	—	118	—
Einfrieren:						
ohne HCl	1,18	3,23	1,14	2,39	95	21
mit HCl	2,02	4,01	1,52	2,36	121	8
Proben: Abflüsse	I	II	III	IV		
Sofortbestimmung:						
ohne HCl	3,42	3,32	2,84	3,29	100	—
mit HCl	—	—	—	—	—	—
Einfrieren:						
ohne HCl	2,41	2,69	—	—	76	—
mit HCl	3,37	3,32	2,91	3,49	102	3

Tab. 5. Nitrat, Nitrit, Ammonium, Kjeldahlstickstoff. Einfrieren.

Proben: Rohwässer	mg N/l I	II	III	IV	%	s
<i>Nitrat</i>						
Sofortbestimmung	2,06	2,04	2,07	2,43	100	—
Einfrieren: 7 Tage	2,07	2,18	2,00	2,64	103	6
<i>Nitrit</i>						
Sofortbestimmung	0,11	0,10	0,12	0,09	100	—
Einfrieren: 7 Tage	0,09	0,06	0,10	0,09	81	16
<i>Ammonium</i>						
Sofortbestimmung	5,07	4,06	8,41	6,13	100	—
Einfrieren: 7 Tage	6,57	3,45	8,71	7,80	111	21
<i>Kjeldahlstickstoff</i>						
Sofortbestimmung	16,0	14,4	22,2	21,7	100	—
Einfrieren: 7 Tage	15,1	12,4	25,3	22,5	100	12
Proben: Abflüsse	I	II	III	IV		
<i>Nitrat</i>						
Sofortbestimmung	2,69	6,27	13,7	15,9	100	—
Einfrieren: 7 Tage	2,88	6,91	14,2	16,4	106	3
<i>Nitrit</i>						
Sofortbestimmung	0,22	0,42	1,93	0,10	100	—
Einfrieren: 7 Tage	0,26	0,40	2,10	0,09	103	13
<i>Ammonium</i>						
Sofortbestimmung	11,6	4,83	1,04	0,06	100	—
Einfrieren: 7 Tage	11,8	5,04	1,14	0,02	87	36
<i>Kjeldahlstickstoff</i>						
Sofortbestimmung	15,2	6,37	2,66	1,21	100	—
Einfrieren: 7 Tage	13,1	6,92	1,85	0,87	84	18

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass vor allem in Abflussproben nach dem Einfrieren bedeutend niedrigere Werte gefunden werden als bei der Sofortbestimmung, prüften wir für die gelösten Orthophosphate in gleicher Weise wie bei der Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe die Möglichkeit der Zugabe von Salzsäure nach dem Auftauen und vor der Filtration (Membranfilter). Es wurden ebenfalls 10 ml 2n Salzsäure pro Liter Probe zugegeben. Um festzustellen, ob durch die Salzsäure merkliche Mengen an ungelöstem Phosphat in Lösung gebracht werden, haben wir auch Sofortbestimmungen nach Zugabe von Salzsäure durchgeführt.

Tab. 6. Kaliumpermanganatverbrauch und BSB₅. Probenaufbewahrung bei 20°C ohne Konservierungsmittel, ferner mit Schwefelsäure.

Proben: Rohwässer	KMnO ₄ -V. mg KMnO ₄ /l		%	BSB ₅ mg O ₂ /l		%
	I	II		I	II	
Ohne Konservierungsmittel						
sofort	202	190	100	66	63	100
nach 24 Std.	162	157	82	54	45	76
nach 48 Std.	141	133	70	50	45	74
Mit Schwefelsäure						
nach 24 Std.	198	187	98	56	50	82
nach 48 Std.	197	181	96	56	51	83
Proben: Abflüsse	I	II		I	II	
Ohne Konservierungsmittel						
sofort	35	44	100	4,6	4,0	100
nach 24 Std.	34	42	96	4,0	3,5	88
nach 48 Std.	32	43	94	2,6	3,3	70
Mit Schwefelsäure						
nach 24 Std.	36	42	99	4,0	3,5	88
nach 48 Std.	34	42	96	3,6	3,4	82

Das zur Bestimmung des BSB₅ verwendete Verdünnungswasser war nicht beimpft.

Tab. 7. Kaliumpermanganatverbrauch und BSB₅. Probenaufbewahrung bei 20°C, ohne Konservierungsmittel, ferner mit Schwefelsäure. Weitere Versuche.

Proben: Rohwässer	KMnO ₄ -V. mg KMnO ₄ /l				%	s	BSB ₅ mg O ₂ /l				%	s
	I	II	III	IV			I	II	III	IV		
Ohne Konservierungsmittel												
sofort	255	342	442	447	100	—	88	104	165	172	100	—
Mit Schwefelsäure												
nach 24 Std.	244	335	468	430	99	5	86	91	148	145	90	6
nach 48 Std.	288	299	457	453	101	11	80	83	154	148	88	6

Das zur Bestimmung des BSB₅ verwendete Verdünnungswasser war nicht beimpft.

Tab. 8. Kaliumpermanganatverbrauch und BSB₅. Probenaufbewahrung bei 20 °C ohne Konservierungsmittel, ferner Konservierung mit Schwefelsäure. Weitere Versuche.

Proben: Rohwässer	KMnO ₄ -V. mg KMnO ₄ /l				%	s	BSB ₅ mg O ₂ /l				%	s
	I	II	III	IV			I	II	III	IV		
Ohne Konservierungsmittel												
sofort	272	290	272	452	100	—	90	99	107	188	100	—
nach 24 Std.	228	252	240	395	87	2	75	83	94	115	79	12
Mit Schwefelsäure												
nach 24 Std.	278	272	278	434	99	4	81 ¹⁾	80	87	100	76	16
							92 ²⁾	102	95	131	91	15

1) Verdünnungswasser für BSB₅-Bestimmungen, nicht beimpft.
2) Verdünnungswasser für BSB₅-Bestimmungen, beimpft.

Tab. 9. Nitrat, Nitrit, Ammonium, Kjeldahlstickstoff. Probenaufbewahrung bei 20 °C ohne Konservierungsmittel, ferner mit Schwefelsäure.

Proben: Rohwässer	Nitrat			Nitrit			Ammonium			Kjeldahl- stickstoff		
	mg N/l		%	mg N/l		%	mg N/l		%	mg N/l		%
	I	II		I	II		I	II		I	II	
Ohne Konservierungsmittel												
sofort	0,74	0,97	100	0,22	0,19	100	6,9	10,9	100	12,9	21,1	100
nach 24 Std.	0,14	0,25	22	0,00	0,00	–	6,0	13,4	105	9,8	17,9	80
nach 48 Std.	0,13	0,25	22	0,00	0,00	–	7,5	15,6	126	8,8	18,7	78
Mit Schwefelsäure												
nach 24 Std.	0,66	1,00	96	0,08	0,06	–	6,5	9,6	91	9,4	17,0	77
nach 48 Std.	0,69	1,00	98	0,05	0,03	–	7,1	10,1	98	8,6	21,1	84
Proben: Abflüsse												
	I	II		I	II		I	II		I	II	
Ohne Konservierungsmittel												
sofort	6,6	12,3	100	0,02	0,02	100	0,06	0,02	100	1,2	1,1	100
nach 24 Std.	6,4	12,1	98	0,06	0,03	–	0,13	0,01	–	1,1	0,9	87
nach 48 Std.	6,3	11,6	94	0,06	0,01	–	0,11	0,02	–	0,9	1,3	96
Mit Schwefelsäure												
nach 24 Std.	6,2	12,4	98	0,01	0,01	–	0,02	0,03	–	1,2	0,9	91
nach 48 Std.	6,1	11,8	94	0,01	0,00	–	0,01	0,05	–	1,1	1,0	92

Tab. 10. Nitrat, Nitrit, Ammonium. Aufbewahrung ohne Konservierungsmittel, ferner Konservierung mit Chloroform sowie mit Schwefelsäure, bei Zimmertemperatur.

Proben: Rohwässer	Nitrat mg N/l			Nitrit mg N/l			Ammonium mg N/l		
	I	II	%	I	II	%	I	II	%
Ohne Konservierungsmittel									
sofort	2,2	3,5	100	0,23	0,19	100	8,3	5,2	100
nach 4 Std.	2,1	3,1	92	0,24	0,21	107	10,0	6,2	120
nach 24 Std.	0,7	0,4	21	0,04	0,05	21	21,4	14,9	272
nach 48 Std.	0,5	0,3	16	0,04	0,03	16	23,0	17,6	307
Chloroform									
sofort	2,1	3,6	100	0,24	0,19	100	9,0	6,0	100
nach 4 Std.	2,0	3,3	93	0,22	0,17	91	11,5	6,9	122
nach 24 Std.	1,3	1,5	52	0,73	1,53	554	18,1	16,0	234
nach 48 Std.	1,0	0,5	31	0,97	1,54	607	21,6	16,5	258
Schwefelsäure									
sofort	2,1	3,9	100	0,18	0,14	100	9,3	6,1	100
nach 4 Std.	2,1	3,5	95	0,14	0,09	71	9,3	6,0	99
nach 24 Std.	1,9	3,9	95	0,08	0,06	44	9,6	6,5	104
nach 48 Std.	2,1	3,8	98	0,08	0,04	36	10,2	6,3	106
Proben: Abflüsse	I	II	I	II	I	II			
Ohne Konservierungsmittel									
sofort	—	10,4	100	0,01	0,01	100	0,06	0,07	100
nach 4 Std.	—	9,8	94	0,01	0,01	—	0,05	0,06	—
nach 24 Std.	—	10,5	101	0,01	0,01	—	0,07	0,03	—
nach 48 Std.	—	10,8	104	0,00	0,00	—	0,02	0,05	—
Chloroform									
sofort	—	10,4	100	0,01	0,01	100	0,04	0,04	100
nach 4 Std.	—	10,2	98	0,01	0,01	—	0,05	0,02	—
nach 24 Std.	—	10,4	100	0,01	0,02	—	0,08	0,02	—
nach 48 Std.	—	10,6	102	0,01	0,02	—	0,03	0,02	—
Schwefelsäure									
sofort	—	10,2	100	0,01	0,01	100	0,08	0,05	100
nach 4 Std.	—	10,5	103	0,01	0,01	—	0,06	0,06	—
nach 24 Std.	—	10,5	103	0,00	0,00	—	0,08	0,02	—
nach 48 Std.	—	10,7	105	0,00	0,00	—	0,04	0,04	—

Tab. 11 Nitrit. Haltbarkeit bei Zimmertemperatur mit Schwefelsäure und in Gegenwart von Harnstoff (Modellversuch).

Nitritzugabe mg N/l	Harnstoff mg/l	Schwefel- säure	Gefunden: Nitrit, mg N/l				
			sofort	nach 5 Std.	nach 30 Std.	nach 70 Std.	nach 100 Std.
0,100	—	—	0,100	0,099	0,098	0,095	0,097
0,100	10	—	0,098	0,099	0,099	0,095	0,097
0,100	—	+	0,100	0,091	0,093	0,078	0,079
0,100	10	+	0,100	0,092	0,091	0,029	—

4. Befunde

4.1 Aufbewahrung bei 20°C ohne Konservierungsmittel

(Tab. 1, 2, 6–11)

Die Aufbewahrung der Proben ohne Konservierungsmittel bei 20°C führt nach spätestens 24 Stunden bei allen geprüften Komponenten zu Resultaten, die von denjenigen der Sofortbestimmungen wesentlich abweichen. Die Fehler sind bei Rohwässern meist viel grösser als bei Anlagenabflüssen.

Beim Kaliumpermanganatverbrauch sind in Rohwässern, beim BSB₅ in Rohwässern und in Abflüssen, nach 24 Stunden zu tiefe Werte zu erwarten.

Bei den Stickstoffkomponenten treten in Rohwasser schon innert 24 Stunden merkbare Umsetzungen auf, nach 24 Stunden sind die Werte völlig unbrauchbar. Nitrat und Nitrit nehmen ab, Ammonium nimmt zu, wobei die Zunahme an Ammoniumstickstoff die Abnahme an Nitrat- und Nitritstickstoff erheblich übertrifft. Es ist anzunehmen, dass die Zunahme des Ammoniumstickstoffs sowohl durch Reduktion von Nitrat als auch durch die Zersetzung von organischen Stickstoffverbindungen bedingt ist. Die in Abflüssen festgestellten Veränderungen lassen sich nur in bezug auf die Nitrat- und Kjeldahlstickstoffwerte beurteilen und sind dort unerheblich; beim Nitrit und beim Ammonium können die Veränderungen infolge zu geringer Anfangsgehalte nicht beurteilt werden.

4.2 Aufbewahrung bei 1–2°C ohne Konservierungsmittel

(Tab. 1 und 2)

Die Aufbewahrung bei Temperaturen knapp oberhalb des Gefrierpunktes ergibt beim Kaliumpermanganatverbrauch und beim BSB₅ bei Rohwässern innert 24 Stunden etwas zu niedrige Werte; bei Abflüssen dürften sie noch annähernd richtig sein. Weitere Komponenten haben wir nicht überprüft.

4.3 Probenkonservierung durch Einfrieren, ohne Konservierungsmittel

(Tab. 1–5)

Nach der Konservierung durch Einfrieren während mindestens 7 Tagen entsprechen beim Kaliumpermanganatverbrauch, beim BSB₅, bei Nitrat, Nitrit, Ammonium und Kjeldahlstickstoff in Rohwässern und in Abflüssen die Resultate annähernd denjenigen der Sofortbestimmungen. Beim BSB₅ zeigten sich in Rohwässern die üblichen, auch bei Sofortbestimmungen zu beobachtenden ziemlich grossen Streuungen.

Bei der Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe werden indessen in Abflüssen oft zu hohe Werte gefunden, was offenbar auf die Ausfällung von Kalziumsalzen, vor allem von Kalziumkarbonat, zurückzuführen ist. Die Fehler können erheblich sein und und die Beurteilung der Werte in Frage stellen. Es besteht indessen die Möglichkeit, diese Fehler durch Zugabe von Salzsäure nach dem Auftauen einigermaßen zu korrigieren. Bei den in Tab. 2 angeführten Proben VIII und IX, die viel Belebtschlamm enthielten, zeigte es sich, dass von den ursprünglich vorhandenen ungelösten Stoffen gelegentlich merkliche Anteile durch die Salzsäure gelöst werden können, was – besonders bei hohen Gehalten an ungelösten Stoffen – zu niedrige Resultate zur Folge haben kann.

Beim gelösten Orthophosphat werden unzuverlässige, oft zu niedrige, gelegentlich aber auch zu hohe Werte gefunden. Zu niedrige Werte sind, wie bei den gesamten ungelösten Stoffen die zu hohen Werte, dadurch zu erklären, das Kalziumsalze – neben Kalziumkarbonat auch Kalziumphosphat – ausfallen, wobei dann das ursprünglich gelöste Orthophosphat bei der Bestimmung nur noch teilweise erfasst wird. Für die gelegentlich auftretenden zu hohen Werte finden wir keine Erklärung, wenn es auch nicht ganz ausgeschlossen ist, dass durch das Einfrieren bzw. Auftauen die Hydrolyse vorhandener kondensierter oder organischer Phosphorverbindungen bewirkt wird, die dann als Orthophosphat erfasst werden. Die Zugabe von Salzsäure nach dem Auftauen hat beim Rohwasser eindeutig zu hohe Werte zur Folge. Bei Abflüssen werden indessen annähernd richtige Werte gefunden, sofern sie keine hohen Gehalte an ungelösten Phosphaten aufweisen, die dann beim Ansäuern in merklichen Mengen in Lösung gehen können. Ungelöste, aber in Säure lösliche Phosphate sind vor allem in Abflüssen aus Anlagen mit Phosphatfällung zu erwarten; für solche Proben soll daher dieses Verfahren keinesfalls angewendet werden.

4.4 *Probenkonservierung bei Zimmertemperatur bzw. 20°C mit Schwefelsäure* (Tab. 6–11)

Beim Kaliumpermanganatverbrauch treten innert 48 Stunden in Rohwasser und in Abflüssen kaum nennenswerte Veränderungen auf. Beim BSB₅ werden innerhalb von 24 und 48 Stunden zumeist um weniger als 20 Prozent niedrigere Werte ermittelt als bei den Sofortbestimmungen. Nitrat bleibt während 24 Stunden konstant; nach 48 Stunden zeigt sich eine merkliche Tendenz zur Verminderung des Gehaltes. Der Nitritgehalt nimmt innert 24 Stunden ab. Der Modellversuch mit Nitrit und Harnstoff in schwefelsaurer Lösung (Tab. 11) wurde vorgenommen, um festzustellen, ob die Unbeständigkeit des Nitrits in saurer Lösung in Gegenwart von Harnstoff nicht notwendigerweise zu seiner raschen Zersetzung führen müsse. Wir stellten fest, dass die Zersetzung erst nach 24 Stunden ein erhebliches Ausmass anzunehmen beginnt. Der Gehalt an Ammonium änderte sich innerhalb von 24 Stunden nicht wesentlich.

4.5 *Probenkonservierung bei 20°C mit Chloroform* (Tab. 10)

Die Probenkonservierung mit Chloroform wurde nur bei den Stickstoffkomponenten überprüft. Es zeigte sich, dass sich die Gehalte an Nitrat, Nitrit und Ammonium in Rohwasser schon innerhalb von 24 Stunden sehr stark ändern, allerdings in anderer Richtung, als wenn kein Konservierungsmittel zugesetzt wird. Auffallend ist der Anstieg des Nitritgehalts. Nachdem sich Chloroform als Konservierungsmittel für die Stickstoffkomponenten als ungeeignet erwiesen hatte, unternahmen wir mit diesem Konservierungsmittel keine weiteren Versuche mehr.

4.6 *Vergleiche mit Befunden anderer Autoren*

Unsere Befunde decken sich weitgehend mit denjenigen, die in den von uns zitierten Publikationen mitgeteilt wurden – insoweit als die gleichen Konservierungsmethoden auch von anderen Autoren überprüft wurden. Es ist zu betonen, dass die Arbeitsbedingungen sowie die Zusammensetzung der untersuchten Abwässer bei unseren eigenen Untersuchungen von den von anderen Autoren veröffentlichten Unter-

suchungen teilweise abwichen. Die im nachstehenden Abschnitt enthaltenen Empfehlungen beruhen daher auf eigenen Versuchsergebnissen, welche teilweise durch Ergebnisse weiterer Autoren bestätigt und ergänzt werden.

5. Empfehlungen zur Probenkonservierung bei Abwässern

Es gibt keine Konservierungsmethode, die bei sämtlichen Komponenten absolut einwandfreie Resultate ermöglicht. Der Analytiker kann anhand der von uns angegebenen Resultate abschätzen, in welcher Richtung und in welchen Größenordnungen bei bestimmten Konservierungsmethoden und bei bestimmten Komponenten sich die Fehler allenfalls bewegen.

Ist es möglich, die Proben innerhalb von etwa 6 Stunden zu sammeln und vollständig zu untersuchen, so kann auf jegliche Konservierung verzichtet werden. Bei Rohwässern können bereits kleine Abweichungen, vor allem in bezug auf die Stickstoffkomponenten, auftreten; bei Abflüssen sind richtige Resultate zu erwarten.

Können die Proben innerhalb von zwei Arbeitstagen gesammelt und vollständig untersucht werden, so genügt die Konservierung mit Schwefelsäure: auf etwa 1 Liter Probe sind genau 1,5 ml 20*n* Schwefelsäure hinzuzumischen. Bei Proben, die während mehrerer Stunden gesammelt werden, ist die Schwefelsäure nicht zu Beginn, sondern 3 bis 6 Stunden nach Beginn des Sammelns unter Umschwenken zuzugeben; die Proben sind im weiteren Verlauf des Sammelns nochmals durchzumischen. Vor Beginn der Untersuchungen sind die Proben unbedingt zu neutralisieren, da sonst einige Bestimmungen (bei den üblicherweise angewandten Bestimmungsmethoden beispielsweise BSB₅, Nitrat, Nitrit) viel zu niedrige Resultate ergeben. Zur Neutralisation ist die Zugabe von 3,0 ml 10*n* Natronlauge zu empfehlen, wobei kontrolliert werden soll, ob der pH-Wert nach der Neutralisation zwischen 7 und 9 liegt.

Falls zu erwarten ist, dass vom Beginn des Sammelns bis zum Abschluss der Untersuchungen mehr als zwei Arbeitstage verstreichen werden, sind die Proben durch Einfrieren zu konservieren. Es ist von Vorteil, wenn das Einfrieren schon während des Sammelns in einer Tiefkühltruhe vorgenommen werden kann, sofern die Probenahme sich über mehrere Stunden erstreckt. Die Proben können mit heissem Wasser aufgetaut werden, wobei durch öfteres Bewegen der Flaschen zu starke Erwärmung des Flascheninhaltes zu vermeiden ist. Der für die Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe vorgesehene Probenanteil wird nach dem Auftauen mit 10 ml 2*n* Salzsäure pro Liter Probe versetzt.

Die in den «Deutschen Einheitsverfahren» [9] für einige Komponenten vorgeschlagene Konservierung mit Chloroform eignet sich für Abwasser nicht.

Die Bestimmung der gelösten Orthophosphate ist innert einiger Stunden nach der Probenahme in nicht konservierten Proben vorzunehmen. Dies ist auch für die gesamten ungelösten Stoffe eher zu empfehlen als die Bestimmung nach dem Einfrieren.

Die hier für häusliche bzw. kommunale Abwässer und Kläranlagenabflüsse angegebenen Konservierungsmethoden können auch bei industriellen und gewerblichen Abwässern angewendet werden, wobei auf deren stark divergierende Eigenschaften Rücksicht zu nehmen ist. Es ist damit zu rechnen, dass Veränderungen rascher eintreten können als bei häuslichen und kommunalen Abwässern, und es ist daher entsprechend mehr auf das Einfrieren zu tendieren. Bei der Bestimmung der gesamten unge-

lösten Stoffe ist die Filtration möglichst bald nach der Probenahme auszuführen, und zwar in nicht konservierten Proben.

6. Zusammenfassung

Es wird über experimentelle Untersuchungen betreffend die Probenkonservierung von häuslichen und kommunalen Abwässern und Kläranlagenabflüssen berichtet. Der Kaliumpermanganatverbrauch, der BSB₅, die gesamten ungelösten Stoffe, die Stickstoff- und Phosphorkomponenten wurden bestimmt. Am besten eignet sich die Konservierung durch Einfrieren; zur Aufbewahrung während höchstens zweier Tage empfiehlt sich die Konservierung mit Schwefelsäure; Chloroform eignet sich nicht als Konservierungsmittel.

SUMMARY

The preservation of domestic waste waters and effluents from sewage treatment plants has been investigated. The samples were analysed for: oxygen consumed by permanganate, 5 day-BOD, total suspended matter, nitrogen and phosphorus compounds. Recommendations for preservation are given: the best method is freezing; sulfuric acid is reliable for times of storage not longer than two days; chloroform is unsuitable as a preserving agent.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BREZONIK P. L., *Preservation of Water Samples for Inorganic Nitrogen Analyses with Mercuric Chloride*, Int. J. Air and Wat. Pollut. 10, 549 (1966).
- [2] FOGARTY W. J. and REEDER M. E., *BOD Data Retrieval Through Frozen Storage*, Public Works 95, 88 (1964).
- [3] HATFIELD W. D. and PHILLIPS G. E., *Preservation of Sewage Samples*, Water Sew. Works 88, 285 (1941).
- [4] HELLWIG D. H. R., *Preservation of Water Samples*, Int. J. Air and Wat. Pollut. 8, 215 (1964).
- [5] HELLWIG D. H. R., *Preservation of Waste Water Samples*, Wat. Res. 1, 79 (1967).
- [6] LOEHR R. C. and BERGERON B., *Preservation of Waste Water Samples Prior to Analysis*, Wat. Res. 1, 577 (1967).
- [7] MORGAN P. E. and CLARKE E. F., *Preserving Domestic Waste Samples by Freezing*, Public Works 95, 73 (1964).
- [8] ZANONI A. E., *Use of Frozen Waste Water as a Test Substrate*, Public Works 96, 72 (1965).
- [9] *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*, 3. Aufl. (Verlag Chemie, Weinheim 1960), D 9/D 10/E 5.
- [10] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 12. Aufl. (Am. Publ. Health Assoc., New York 1965), S. 230, 365, 389, 401.

Adresse der Autoren: Dr. H. R. Hegi und Frl. Dr. Erika Fischer, EAWAG, Physikstrasse 5, 8044 Zürich.