wasser in schule und bildung

wasser
in schule und bildung

Zeitschrift für Limnologie in der Schule

Band 3 – 2014

Hrsg.: Ökologische Station in der Jugendherberge Sorpesee, Sundern

ISSN: 2194-3052

Inhaltsverzeichnis

Band 3 - 2014

Richard Müller	Bestimmung der Methankonzentration im Vorbecken der Sorpetalsperre mit Low Cost-Gaschromatografie	5-9

wasser in schule und bildung ist eine Zeitschrift für limnologische Themen in Bildung und Unterricht. Sie erscheint in nach Bedarf als e-Journal nach dem open access-Prinzip, d.h. sie kann von jedermann kostenlos heruntergeladen und gelesen werden.
Ihre Inhalte stehen unter der Creative Commons-Lizenz BY-NC-ND 3.0 (siehe creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/), d.h. sie können weitergegeben werden, wenn sichergestellt ist, dass die Autorennamen genannt werden, dass sie nicht kommerziell verwertet werden und sie nicht verändert werden. Ausgenommen sind Arbeitsblätter, die für den nicht-kommerziellen Gebrauch im Unterricht nach eigenen Erfordernissen abgewandelt werden dürfen.

Sie können sich gerne eigene Beiträge einreichen. Beachten Sie in diesem Fall bitte die Hinweise für Autoren (www.phytoplankton.info/wisb/autoren-hinweise.html).

Sie wollen unverbindlich auf neue Aufsätze aufmerksam gemacht werden? Dann besuchen Sie bitte die Seite www.phytoplankton.info/wisb/abo.html!

Herausgeber:
Ökologische Station in der Jugendherberge Sorpesee, Am Sorpesee 7, 59846 Sundern
eMail: wisb@oeko-sorpe.de
Internet: www.phytoplankton.info/wisb.html
Verantwortlich: Richard Müller

gesetzt mit pdfTeX

Umschlagbild: Massenentwicklung des Cyanobakteriums *Aphanizomenon flos-aquae* im IJsselmeer

© bei den Autoren CC-BY-NC-ND 3.0 (2014)

wasser
in schule und bildung

Band 3 (2014)
S. 5–9

Bestimmung der Methankonzentration im Vorbecken der Sorpetalsperre mit Low Cost-Gaschromatografie

Richard Müller [1] *

[1] öko-sorpe, Am Sorpesee 7, 59846 Sundern

ZUSAMMENFASSUNG

Im Vorbecken der Sorpetalsperre entsteht im Sommer in den anaeroben Schichten des Hypolimnions Methan, das mit in der Schule einsetzbaren Methoden und preiswerten Geräten gaschromatografisch erfassbar ist. Die verwendete Methodik wird dargestellt. Die Berechnung der Methankonzentrationen wird an einer Beispielrechnung gezeigt und der theoretische Hintergrund erläutert.

METHANBILDUNG IM STEHENDEN GEWÄSSER

Sobald in eutrophen stehenden Gewässern Sauerstoffmangel auftritt, sind methanproduzierende Archaeen (Methanoarchaea (HEDDERICH und WHITMAN, 2013)) im Vorteil gegenüber respitatorischen, Kohlenstoffdioxid-produzierenden Bakterien. Es entsteht dann beim Abbau organischer Materie CH_4 an Stelle von CO_2. Auf Reisfeldern (ERKEL *et al.*, 2007), in Feuchtgebieten oder eben auch in anaeroben Bereichen eines Sees finden prinzipiell die gleichen physiologischen Vorgänge statt. Die Methanogenese kann als als eine Form anaerober Atmung betrachtet werden (THAUER, 1998), vergleichbar mit der sogenannten Nitratatmung (Denitrifikation), der Ursache für das Verschwinden des Nitrats in den anaeroben Zonen eines Gewässers. Bei anaerober Respiration dient nicht Sauerstoff, sondern, im Falle der Methanogenese, Kohlenstoff als Elektronenakzeptor. Kohlenstoffquellen sind kleine organische Moleküle, die beim Abbau organischer Materie anfallen, einschließlich CO_2. Eine Übersicht über die Stoffwechselzusammenhänge liefert die Internetseite `tinyurl.com/m2whquh` (SIUC).

Da Methan schlecht wasserlöslich ist, entweicht es in Form von aufsteigenden Gasblasen aus dem See. Sobald im Herbst bzw. im Frühjahr die Zirkulation einsetzt, steigt in den tieferen Schichten die Sauerstoffkonzentration und die Methanproduktion geht zurück. Da die Sedimente sich nicht in gleichem Maße mit Sauerstoff anreichern, läuft in diesen anaeroben Bereichen allerdings die Methanproduktion weiter.

Diese Arbeit soll zeigen, wie Methan gaschromatografisch in einer wenig aufwändigen Methode auch in der Schule nachgewiesen werden kann. Alle Untersuchungen wurden in der Jahrgangsstufe 12 durchgeführt.

*r.mueller@oeko-sorpe.de

DAS EUTROPHE VORBECKEN DER SORPETALSPERRE

Während das Hauptbecken der Sorpetalsperre (LAWA) mit einem LAWA-Index von ca. 1,8 nahe dem oligotrophen Bereich liegt (RUHRVERBAND, 2006), zeigt das Vorbecken alle Anzeichen eines eutrophen Gewässers. Beide Gewässer werden deshalb seit vielen Jahren von Kursteilnehmern der Ökologischen Station in der JH Sorpesee besucht, um durch Untersuchungen Charakteristika beider Gewässertypen zu erarbeiten.

Das Vorbecken hat einen Stauinhalt von 1,5 Mio. m^3 und eine maximale Tiefe von ca. 10 m. Es ist durch ein überströmtes Wehr vom Hauptbecken getrennt. Am Wehr, das von einer Brücke überquert wird, befindet sich auch die Maximaltiefe. Hier entnehmen die Kurse, die die Station besuchen, ihre Wasserproben. Auch die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Proben wurden hier entnommen. Das Vorbecken ist der Vorfluter zweier Bäche, die beide durch landwirtschaftlich genutztes Gebiet führen. Bis 2005 wurde auch der Auslauf der Kläranlage Amecke in das Vorbecken eingeleitet. 2006, nach Stilllegung der Kläranlage, ließen sich schon Veränderungen durch die Stilllegung messen: Die Konzentration des Gesamtphosphats sank von 54 µg/l (2005) auf 40 µg/l (2006), die von Chlorophyll a von 43,5 µg/l (2005) auf 15,2 µg/l (2006) (RUHRVERBAND, 2006).

Am Vorbecken finden auch regelmäßige Messungen der Sauerstoffkonzentration durch Kurse der Ökologischen Station statt, die zeigen, dass das Wasser im Sommer bereits ab 5 m sauerstofffrei ist.

MATERIAL UND METHODE

Probenahme

Die zu untersuchenden Wasserschichten wurden mit einem 1,5 l-Ruttner-Schöpfer, der vom Brückengeländer über der tiefsten Stelle des Vorbeckens abgefiert wurde, beprobt. Vom Ruttner-Schöpfer wurde die Probe in ein Becherglas abgelassen, aus dem eine 50 ml-Kunststoffspritze gefüllt wurde. Die Spritze war mit einem Luer-Lock-Dreiwegehahn versehen. Bei senkrecht gehaltener Spritze wurde der Kolben bis auf 25 ml hochgedrückt, dann wieder auf 50 ml heruntergezogen, so dass sich 25 ml Wasserprobe und 25 ml Luft in der Spritze befanden. Mittels des Dreiwegehahnes wurde die Spritze verschlossen (Abb. 2).

Diese Art der Probenahme erlaubt den Einsatz der Headspace-Technik (SALZER *et al.*, o.J.), bei der nicht das im Wasser gelöste Methan, sondern das in der Gasphase enthaltene analysiert wird. Die

© bei den Autoren CC-BY-NC-ND 3.0 (2014)

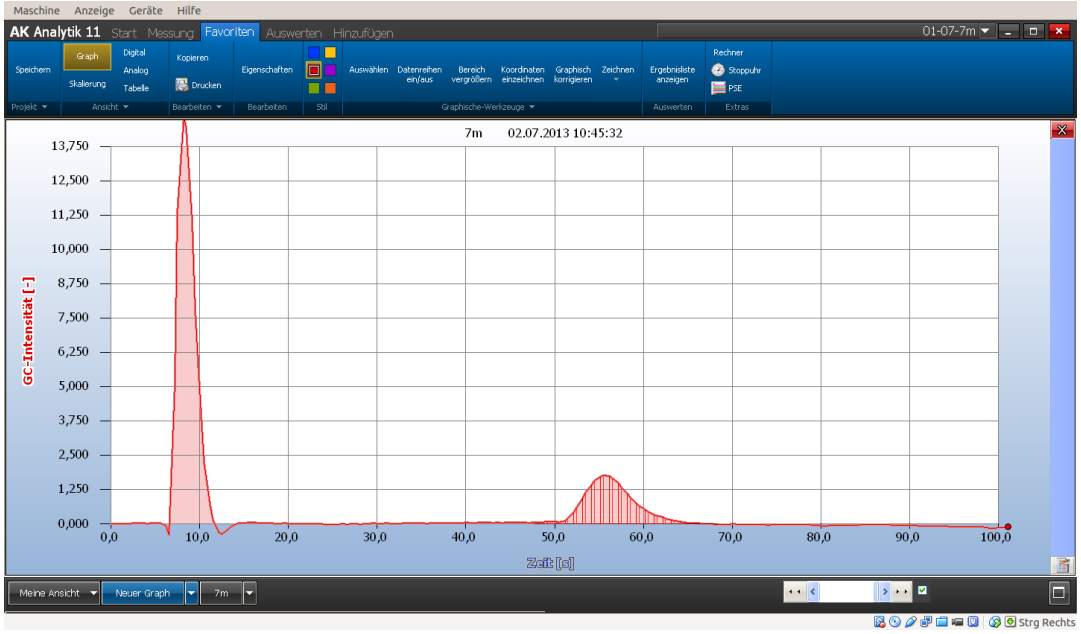

Abbildung 1. Chromatogramm im Programm *AK Analytik 11*. Links Luftpeak, rechts Methanpeak. Der zu integrierende Bereich wurde markiert (senkrechte rote Streifen)

Abbildung 2. Probenahme mittels Kunststoff-Einwegspritze

Spritzen wurden einen Tag zur Äquilibrierung bei Zimmertemperatur gelagert.

Gaschromatografie

Die Methananalyse fand in einem Low-Cost-Gaschromatografen nach Dr. Kappenberg statt (KAPPENBERG, b), der für schulische Zwecke geeignet ist (Abb. 3). Hierbei wird auf die sonst übliche Heizung der Trennsäule verzichtet. Eine Aquarienpumpe (b) drückt Luft als Trägergas durch das System. Als Wärmeleitfähigkeitsdetektor dient ein Glühlämpchen, dessen Glashülle entfernt wurde. Zur Trennung wird die Standardsäule benutzt, die mit Chromosorb mit Silikonölbelegung gefüllt ist und an einer weißen Markierung erkennbar ist (a) (KAPPENBERG, c). Das elektrische Signal wird in einer Widerstandsmessbrücke (c) gemessen, per A/D-Wandler digitalisiert und in die RS232- bzw. USB-Schnittstelle eines Rechners eingespeist. Zur Bedienung des Geräts und zur Darstellung des Chromatogramms dient das Programm *AK Analytik 11* (KAPPENBERG, a).

Durch Luer-Lock-Dreiwegehähne wird die 50 ml-Spritze, die die vorbereitete Probe enthält, mit einer 2 ml-Spritze verbunden, und in dieser ein Gasvolumen von 2 ml aufgezogen. Es darf kein Wasser in die 2 ml-Spritze gelangen. Durch den Dreiwegehahn wird die 2 ml-Spritze verschlossen. Eine Kanüle wird aufgesteckt und die Aufnahme des Chromatogramms wird duch Anklicken des entsprechenden Buttons gestartet. Nach 5 s wird die Spritze durch das Septum in die Einspritzstelle (d) gestochen und zügig entleert. Fast gleichzeitig zeigt sich auf dem Bildschirm ein Luftpeak, der durch den plötzlichen Gasstrom verursacht wird. Nach etwa 50 bis 60 s erscheint der Methanpeak (Abb. 1). Das Programm bietet eine manuelle oder automatische Integration der interessierenden Peaks, so dass es auch zur Auswertung herangezogen werden kann.

Kalibrierung

Zur Kalibrierung diente Erdgas aus dem Gashahn des Labors. Das Gas besteht laut Auskunft der Stadtwerke Menden zu 80 % aus Methan. Es wurde in eine 50 ml-Kunststoffspritze gefüllt und 1:1 mit Zimmerluft verdünnt. Aus dieser Spritze wurde die Hälfte in eine weitere Spritze umgefüllt, deren Inhalt wiederum 1:1 mit Luft verdünnt wurde. Durch insgesamt 8-maliges Wiederholen dieses Vorgangs wurde eine Verdünnungsreihe erstellt, die mit 285,5 mg/l (oder 17,86 mmol/l) Methan beginnt und mit 2,23 mg/l (oder 0,14 mmol/l) endet. Von den jeweiligen Konzentrationen wurden je 2 ml in den Gaschromatografen eingespritzt und die resultierenden Peakflächen durch automatische Integration ermittelt, bei den sehr

ISSN 2194-3052

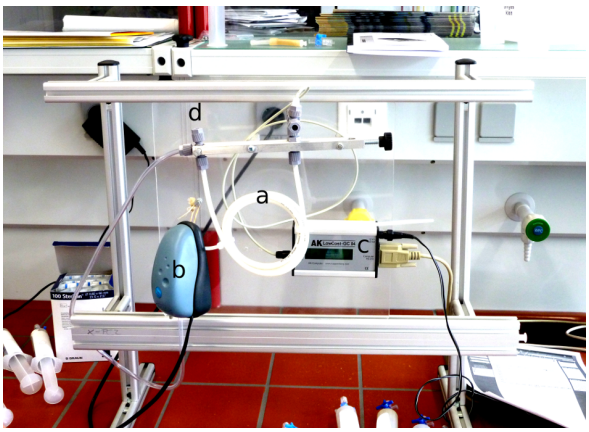

Abbildung 3. Gaschromatograf nach Dr. Kappenberg

Peakfläche	Konzentration (*c* (mmol/l)
1711,24	17,86
858,48	8,93
480	4,46
221,06	2,23
132,43	**1,12**
53,1	**0,56**
19,79	**0,28**
8,35	**0,14**

Tab. 1. Kalibrierwerte zur gaschromatografischen Methananalyse, die für die Kalibriergerade benutzen Werte sind fettgedruckt

kleinen Peaks der beiden letzten Konzentrationen jedoch durch manuelle Integration (Tab. 1). Für die Kalibriergerade (Abb. 4) und den daraus resultierenden Faktor zur Berechnung der Methankonzentrationwurden nur die Werte berücksichtigt, die in der Größenordnung der erwarteten Konzentrationen liegen. Dieser Faktor ergibt sich aus dem Kehrwert der Steigung der Kalibriergeraden und beträgt 0,009, d.h., die Peakfläche multipliziert mit diesem Faktor ergibt die Methan-Konzentration.

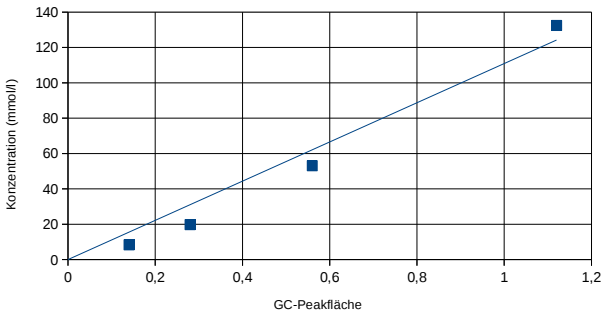

Abbildung 4. Kalibriergerade zur gaschromatografischen Methananalyse, nur der niedrige (für die Untersuchung relevante) Bereich ist berücksichtigt

	19.3.2013	26.6.2013	2.7.2013
Tiefe (m)	***c* (mmol/l)**	***c* (mmol/l)**	***c* (mmol/l)**
4	n.n.	0,02	n.n
5	n.n.	0,002	0,03
6	n.n.	0,01	0,1
7	n.n.	0,02	0,1
8	n.n.	0,07	0,05
9	n.n.	0,09	0,31
9,5	n.n.	0,01	0,45

Tab. 2. Gerundete Ergebnisse der Methananalyse im Gasraum (Headspace) der Proben, n.n. = nicht nachweisbar

ERGEBNISSE

Am 19.3.2013, 26.6.2013 und am 2.7.2013 wurden, wie oben beschrieben, Proben aus dem Vorbecken der Sorpetalsperre genommen. Dabei wurde von der Oberfläche beginnend jeder Tiefenmeter beprobt, zusätzlich die Wasserschicht direkt über dem Boden in 9,5 m Tiefe. Während in der Probe vom 19.3. nirgends Methan nachweisbar war, war am 26.6. in 4 m und tiefer, am 2.7. in 5 m und tiefer Methan vorhanden. Durch manuelle Integration wurde, unter Zugrundelegung der Kalibriergeraden, die jeweilige Methankonzentration im Headspace der Probe ermittelt. Wie in den Hinweisen zum Mess- und Auswerteprogramm *AK Analytik 11* beschrieben, war es nötig, eine Basislinienkorrektur anzuwenden, die die Drift des Signals ausglich. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Beispielrechnung

Die Gleichgewichtsverteilung des Methans zwischen Gas- und Wasserphase wird durch das Henrysche Gesetz bestimmt. Die Henry-Konstante (K_H^{25}) wurde der Literatur entnommen (SANDER, 1999). Von den 10 dort angegebenen Werten bewegten sich acht im Bereich zwischen $K_H^{25} = 1,3 \times 10^{-3}$ und $1,5 \times 10^{-3}$ mol atm/l mit einem Mittelwert von $1,4 \times 10^{-3}$ mol atm/l. Die beiden anderen Werte lagen deutlich darüber bzw. darunter, sodass mit $K_H^{25} = 1,4 \times 10^{-3}$ mol atm/l gerechnet wurde. Da die Untersuchungen bei 20 °C (293 K) stattfanden, musste K_H^{25} auf diese Temperatur umgerechnet werden:

$$K_H^{20} = \frac{K_H^{25} \times 293\ \mathrm{K}}{298\ \mathrm{K}} = \frac{1,4 \times 10^{-3}\mathrm{mol\ atm/l} \times 293\ \mathrm{K}}{298\ \mathrm{K}} = 1,38 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\ atm/l} \qquad (1)$$

Eine Beispielrechnung zeigt, dass das Gleichgewicht sehr stark auf der Seite der Gasphase liegt, das bedeutet, dass das Methan fast vollständig in den Luftraum übergeht:

Dem folgenden Beispiel wird die Probe aus 9 m Tiefe vom 26.6.2013 zu Grunde gelegt. Laut Eichgerade betrug die Methankonzentration im Headspace c_{CH_4G} = 0,09 mmol/l. Gas- (V_G) und Flüssigkeitsphase (V_W) betrugen, wie auch bei allen anderen Proben, jeweils 25 ml.

Die „Konzentration“ der atmosphärischen Luft bei 20 °C kann mit $c_{Luft} \approx 1$ mol/24 l $\approx 0,0416$ mol/l angesetzt werden. Der

	26.6.2013	2.7.2013
Tiefe (m)	*c* (mmol/l)	*c* (mmol/l)
4	0,021	n.n
5	0,002	0,031
6	0,010	0,103
7	0,021	0,103
8	0,073	0,052
9	0,093	0,320
9,5	0,010	0,465

Tab. 3. Methankonzentrationen im Vorbecken der Sorpetalsperre

Partialdruck des Methans berechnet sich daraus zu:

$$p_{CH_4} = p_{ges} \times \frac{c_{CH_4G}}{c_{Luft}} = 1 \text{ atm} \times \frac{0,09 \times 10^{-3} \text{ mol/l}}{0,0416 \text{ mol/l}} = 2,16 \times 10^{-3} \text{ atm} \quad (2)$$

Daraus errechnet sich die Konzentration des Methans im Wasser:

$$c_{CH_4W} = K_H \times p_{CH_4} = 1,38 \times 10^{-3} \text{mol atm/l} \times 2,16 \times 10^{-3} \text{ atm} = 2,98 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \quad (3)$$

Die Summe von c_{CH_4G} und c_{CH_4W} ergibt die Methankonzentration, die ursprünglich in der Wasserprobe enthalten gewesen ist:

$$c_{CH_4} = c_{CH_4W} + c_{CH_4G} = 2,98 \times 10^{-6} \text{ mol} + 0,09 \times 10^{-3} \text{ mol} = \mathbf{9,298 \times 10^{-5}} \text{ mol/l} \quad (4)$$

Entsprechend diesem Beispiel wurden auch alle anderen Werte berechnet. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3 bzw. Abb. 5. In dieser Abbildung sind sowohl die direkt aus dem Headspace ermittelten Werte (rote Rauten) als auch die Gesamtwerte, also einschließlich des im Wasser verbliebenen Anteils (blaue Kreuze) eingetragen. Man sieht, dass die Werte mit Einbezug des im Wasser verbliebenen Methans praktisch identisch sind mit denen, die nur das Methan im Headspace berücksichtigen. Es ist also vertretbar, auf die Korrektur nach oben dargestellter Rechnung zu verzichten. Der Fehler ist kleiner als 3 %, also mit Sicherheit deutlich geringer ist als die Fehler, die durch die Probenahme und die Messung verursacht werden.

DISKUSSION

Ergebnisse

Die Messungen zeigen deutlich, dass im Laufe des Sommers in den tieferen Schichten des Vorbeckens der Sorpetalsperre Methan gebildet wird und sich dort auf Grund der im Sommer fehlenden Zirkulation anreichert.

Fast gleichzeitig mit der Entnahme der Proben für die Methanbestimmung fanden auch im Rahmen des normalen Kursprogramms der Ökologischen Station JH Sorpesee Messungen des Temperatur-

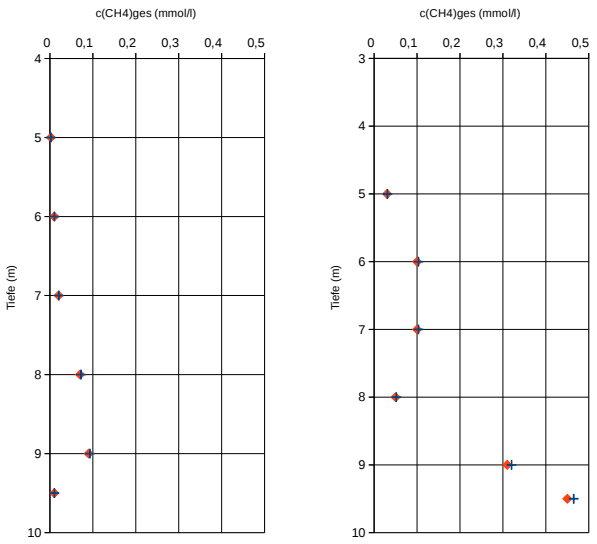

Abbildung 5. Methankonzentrationen im Vorbecken der Sorpetalsperre. Links Werte vom 26.6.2013, rechts vom 2.7.2013. Rote Rauten: nur Methankonzentration im Headspace, blaue Kreuze: Gesamtkonzentration, also Methan aus dem Headpace plus aus der Wasserphase

und Sauerstoffprofils statt (Abb. 6). Man erkennt, dass zur Zeit der Messung im März die Frühjahrszirkulation stattfand. Auf Grund eines Gerätedefekts konnte zwar die Sauerstoffkonzentration nicht gemessen werden, es ist aber aus Messungen der vergangenen Jahre von einer gleichmäßigen Sauerstoffverteilung auszugehen. Dank des aeroben Zustandes wird auch kein Methan gebildet bzw. das Methan, welches in anaeroben Sedimentbereichen entsteht, wird beim Eintritt in die aerobe Wassersäule oxidiert. Entsprechend lagen die Methankonzentrationen auch unter der Messgrenze des verwendeteten Geräts.

Während der sommerlichen Stagnation, die in den beiden rechten Teilabbildungen von Abb. 6 zu erkennen ist, wird das Vorbecken ab 4 bis 5 m Tiefe anaerob. Ab hier lässt sich auch Methan nachweisen, und zwar mit zunehmender Tiefe in steigenden Konzentrationen. (Der am 26.6. in 9,5 m Tiefe gemessene Wert dürfte auf eine fehlerhafte Probenahme zurück zu führen sein). In der einen Woche, die zwischen der Messung am 27.6. und am 2.7.2013 lagen, haben sich deutliche Veränderungen ergeben. Die Oberflächentemperatur ist um zwei Grad angestiegen, der Sauerstoffgehalt des Epilimnions hat sich erhöht und die Methankonzentration im bodennahen Hypolimnion ist deutlich gestiegen.

Methode

Im Chemienterricht wird der Gaschromatograf nach Dr. Kappenberg oft dazu verwendet, die Prinzipien der Gaschromatografie am Beispiel der Trennung von Feuerzeuggas zu zeigen. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass mit diesem Gerät auch Fragen aus der angewandten Ökologie mit einfachen Mitteln überzeugend und mit überschaubarem Zeitaufwand zu beantworten sind. Auch die Verwendung preiswerter Teile aus der Medizintechnik für das Headspace-Verfahren hat sich bewährt.

ISSN 2194-3052

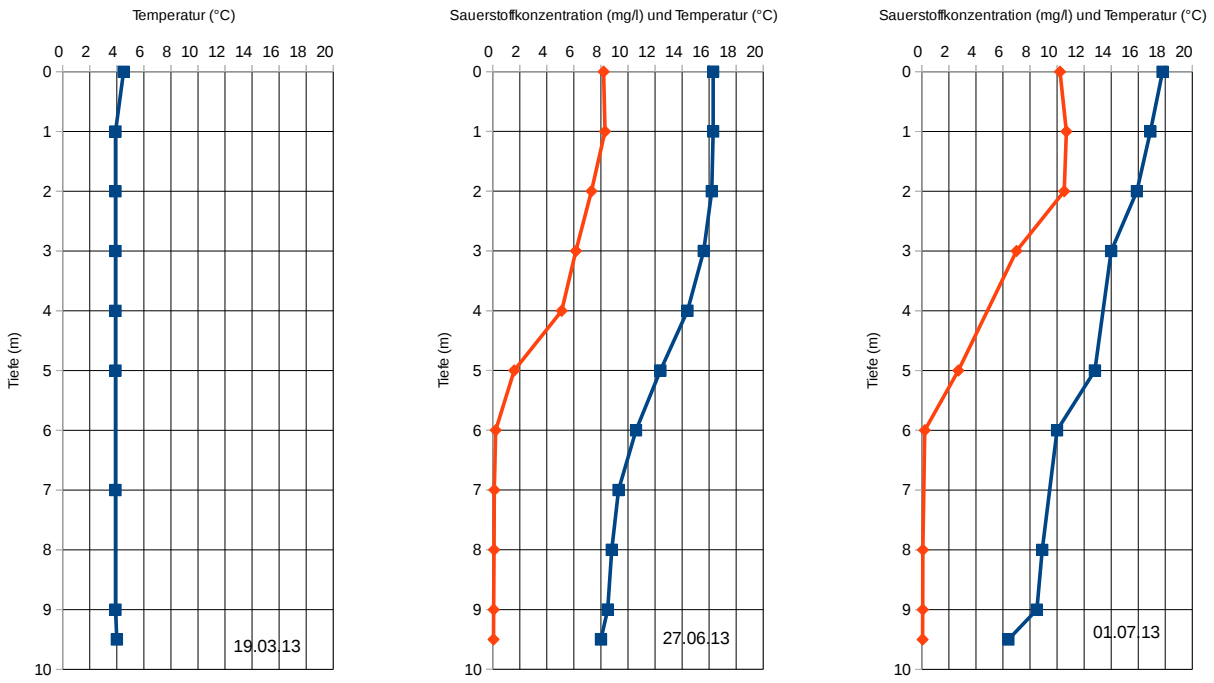

Abbildung 6. Sauerstoff- (—◇—) und Temperaturverteilung (—□—) im Vorbecken der Sorpetalsperre.

Fehlerträchtig ist auf Grund der Flüchtigkeit des zu untersuchenden Gases die Art und Weise der Probenahme. Die Menge des dabei entweichenden Methans ist nicht zu kontrollieren. Man muss also davon ausgehen, dass zu geringe Werte gemessen wurden. Um das Risiko zu verringern, dass Methan unkontrolliert entweicht, sollte die Füllung der Spritze direkt aus dem Schöpfer erfolgen. Dies ließe sich durch einen kurzen Schlauch, der den Dreiwegehahn der Spritze mit dem Auslaufventil des Schöpfers verbindet, gut bewerkstelligen.

DANKSAGUNG

Probenahme und Messungen wurden durch zwei Schüler des Städt. Walram-Gymnasiums Menden, Lukas Gruszien und Luzian Lummer, in ihrer Freizeit außerhalb des Unterrichts durchgeführt. Dr. Thorsten Most half dankenswerter Weise bei der Ausarbeitung des Berechnungsweges. Die Schul- und die Fachleitung Chemie des Walram-Gymnasiums war so freundlich, die Benutzung des Labors und der Geräte zu gestatten. Herzlichen Dank an alle!

LITERATUR

ERKEL, C.; CONRAD, R.; LIESACK. Methanproduzierende Mikroorganismen im Reisfeldboden. *BIO spektrum* (2007): **13**: 617–619

HEDDERICH, R.; WHITMAN, W. Physiology and Biochemistry of the Methane-Producing Archaea. In ROSENBERG, E.; DELONG, E.; LORY, S.; STACKEBRANDT, E.; THOMPSON, F. (Hrsg.), *The Prokaryotes*, 635–662. Springer Berlin Heidelberg, 2013

KAPPENBERG, F. AK Labor und Analytik 11 (a) `http://www.kappenberg.com/pages/akanalytik11/uebersicht.htm`

KAPPENBERG, F. Die LowCost-GC-Lösung des AK Kappenberg (b) `http://www.kappenberg.com/pages/lowcost-chromatographie/gaschromatographen.html`

KAPPENBERG, F. GC-Bibliothek: Kieselgel (Standardsäule - weiße Kabelbinder) (c) `http://www.kappenberg.com/pages/lowcost-chromatographie/gc_bibliothek/standardsaeule.htm`

LAWA (LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER). *Limnologie und Bedeutung ausgewählter Talsperren in der Bundesrepublik Deutschland*. Wiesbaden, 1990

RUHRVERBAND. Talsperrenuntersuchungen - Sorpetalsperre. *Ruhrgütebericht* (2006): **2006**: 56–62

SALZER, R.; THIELE, S.; ZUERN, A. Die Headspace-Technik in der GC (o.J.) `http://tinyurl.com/qz65b9h`

SANDER, R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (1999) `http://www.henrys-law.org/henry.pdf`

SIUC (COLLEGE OF SCIENCE). Methane production (o.J.) `http://tinyurl.com/m2whquh`

THAUER, R. K. Biochemistry of Methanogenesis: a Tribute to Marjory Stephenson. *Microbiology* (1998): **144**: 2377–2406