

Anhang B4: Bestimmung des zeitlichen Endpunktes der Sorption von As(III) in anoxisch und As(V) in oxisch inkubierten Torfproben

Ziel

In diesem Versuch soll die Kinetik der Sorption von As(III) unter anoxischen Bedingungen sowie As(V) unter oxischen Bedingungen an zwei unterschiedlich belasteten Torfproben aus dem Schlöppnerbrunnen (SB5 und SB6) bestimmt werden, um einen zeitlichen Endpunkt der Sorption zu erhalten.

Methode

Die Sorptionskinetik wurde an zwei Proben aus dem Schlöppnerbrunnen (SB5 und SB6) mit unterschiedlichen As-Gehalten durchgeführt (siehe Dissertation Tabelle 4-1).

Je eine Teilprobe wurde für 14 Tage oxisch und eine weitere Teilprobe anoxisch vorinkubiert. Die oxische Inkubation fand in einer PP-Flasche mit einem Fassungsvermögen von 2 l statt, welche in einer 20°C-Kammer gelagert wurde. Für die anoxische Vorinkubation wurde die Gaspase über der Probe in einer PP-Flasche durch je ein Be- und Entlüftungsventil mit N₂ gespült und anschließend verschlossen. Diese Flasche wurde anschließend in einem gasdichten Tecotainer-Beutel, ebenfalls unter N₂-Atmosphäre, aufbewahrt.

Nach der Vorinkubation wurden je drei Parallelproben à 5-10 g Torf eingewogen – entsprechend einem Torf Trockengewicht von 0,8-1 g (Tabelle B4 1).

Tabelle B4 1: Einwaagen der Proben sowie zugegebene Mengen As zu den Proben.

Probe	SB5			SB6		
Teilprobe	1	2	3	1	2	3
oxisch						
Einwaage TG [g]	1,05	1,03	1,05	0,98	0,99	0,98
As (V)-Zugabe [µg]	200	200	200	200	200	200
anoxisch						
Einwaage TG [g]	0,84	0,74	0,77	0,85	0,86	0,88
As (III)-Zugabe [µg]	150	150	150	150	150	150

Das Gefäß für die anoxischen Proben waren 100 ml-Rollrand-Glasflaschen mit reaktionsarmen Oberflächen (mit Spezialsilanisierung der CS-Chromatographie Service GmbH). Für die oxischen Proben wurden PP-Flaschen verwendet. Außerdem wurde bei beiden Behandlungen je eine Flasche ohne Bodenprobe als Blindwert verwendet.

Zu den Bodenproben wurde jeweils eine Lösung mit einer As-Konzentration von 5 mg/l gegeben, je 30 ml bei den anoxischen Proben sowie 40 ml bei den oxischen Proben. Das entsprach, je nach Torf-Einwaage, einer As-Zugabe von 170-200 µg/g. Die Zugabelösung wurde für die oxische Behandlung mit Arsen(V)oxid (As-Standardlösung mit H₃AsO₄; Merck) hergestellt, für die anoxische Behandlung mit

einer As(III)-Standardlösung (As-Standardlösung mit As₂O₃; Fluka). Diese As(III)-Lösung wurde anschließend mit N₂ begast, um den enthaltenen Sauerstoff zu entfernen.

Zur Bestimmung der Kinetik der Adsorption wurden die Lösungen nach 2 h (je 4 ml), 24 h (je 5 ml) sowie 7 d (Proben oxisch je 6 ml, Proben anoxisch je 5 ml) und 10 d beprobt.

Die Lösungen wurden auf 0,2 µm gefiltert und an der ICP-OES (Chemische Analytik, BayCEER) bezüglich ihrer As-Konzentrationen gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Nach 10-11 d waren in allen Proben mindestens 73% des zugegebenen As sorbiert (Tabelle B4 2). Der absolute As-Gehalt in der Lösung nahm allerdings ab, je mehr Lösung entnommen wurde. Da bei den Probenahmen verschiedene As-Mengen entnommen wurden unterschieden sich die As-Gehalte in den Proben. Von dem real verfügbaren As wurde in allen Proben zwischen 96% und 100% sorbiert. Die Gleichgewichtskonzentrationen der verschiedenen Bodenlösungen befinden sich im Anhang B4-1.

Tabelle B4 2: As-Ausgangskonzentrationen sowie sorbierte As-Mengen an den Torfproben SB5 und SB6 unter oxischen und anoxischen Bedingungen.

	Konz. der Probe [mg/kg]	höchste absorbierte Menge in [mg/kg]	absorbierte Menge [%]	Endkonzentration in der Probe [mg/kg]
SB 5 oxisch	10	196	98	206
SB 6 oxisch	29	184	92	213
SB 5 aox	10	127	84	137
SB 6 aox	29	113	75	142

In der Probe SB5 wurde As sowohl unter oxischen als auch unter anoxischen Bedingungen schneller absorbiert als in der Probe SB6 (Abbildung B4 1). Probe SB5 weist wesentlich höhere Fe-Gehalte auf als Probe SB6. Möglicherweise liegt darin die bessere Sorption von As begründet, denn es zeigte sich bereits in Versuchen anderer Autoren, dass hohen Fe-Konzentrationen in Böden mit niedrigen pH-Werten zu einer schnelleren Sorption und einer höheren Sorptionskapazität von As(V) beitragen (Lombi et al. 1999; Smedley & Kinniburgh 2002).

In den oxischen Proben wurde innerhalb der ersten 24 h mindestens 89% des zugegebenen As sorbiert. In den anoxischen Proben lag der Anteil bei 68% für Probe SB5 und 35% für Probe SB6. Unter oxischen Bedingungen verlief also die As-Sorption an den Torf bedeutend schneller als unter anoxischen Bedingungen. Dabei wurde innerhalb der ersten 2 h bereits fast das Maximum der As(V)-Sorption erreicht. Unter anoxischen Bedingungen wurde zumindest in der Fe-reicheren Probe in den ersten 24 h der größte Anteil des As(III) sorbiert (Abbildung B4 1). Die Sorption in der Fe-ärmeren Probe SB6 unter anoxischen Bedingungen verlief allerdings so langsam, dass erst nach 7 d nachgewiesen werden konnte, dass der Großteil des As(III) sorbiert war.

Die anfängliche schnelle Sorption von As wurde bereits in mehreren Böden oder auch an verschiedenen Fe-Mineralen beobachtet (Elkhatib et al. 1984; Fuller et al. 1993; Smith et al. 1999; O'Reilly et al. 2001; Zhang & Selim 2005), wobei der höchste Anteil des As in weniger als 12 h sorbiert wurde.

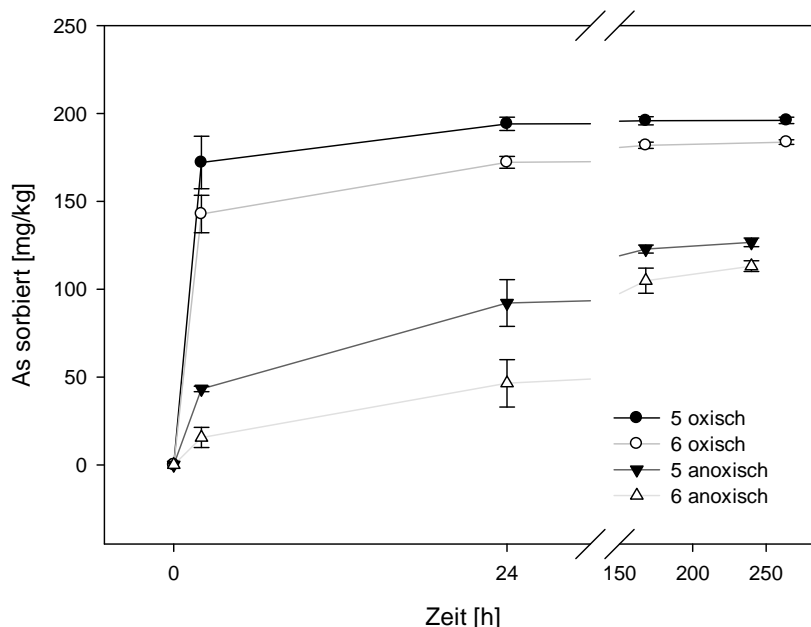


Abbildung B4 1: Sorption von As unter oxischen und anoxischen Bedingungen an zwei verschiedenen Torfproben in einem Zeitraum von 10-11 d, nach einer As-Zugabe von 200 $\mu\text{g/g}$.

Fazit

Die Sorptionsgeschwindigkeit von As an Torf ist stark von den Probeneigenschaften sowie dem Redoxmilieu abhängig. Die Sorption von As(V) unter oxischen Bedingungen verlief im vorliegenden Versuch schneller als die von As(III) unter anoxischen Bedingungen. Außerdem wurde in der Probe mit den höheren Fe-Gehalten mehr As sorbiert.

Die Sorption von As(III) und As(V) an das Torfmaterial verlief dabei direkt nach der Zugabe des As am schnellsten. Allerdings war die Sorption in den anoxischen Proben, auch nach 7 d, nicht abgeschlossen.

Literatur

- Elkhatib, E.A., O.L. Bennett & R.J. Wright. 1984. Arsenite Sorption and Desorption in Soils. Soil Science Society of America Journal 48:1025-1030.
- Fuller, C.C., J.A. Davis & G.A. Waychunas. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. Geochimica et Cosmochimica Acta 57:2271-2282.
- Lombi, E., W.W. Wenzel & R.S. Sletten. 1999. Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 162:451-456.
- O'Reilly, S.E., D.G. Strawn & D.L. Sparks. 2001. Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. Soil Sci. Soc. Am. J. 65:67-77.

Smedley, P.L. & D.G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17:517-568.

Smith, E., R. Naidu & A.M. Alston. 1999. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *Journal of Environmental Quality* 28:1719-1726.

Zhang, H. & H.M. Selim. 2005. Kinetics of Arsenate Adsorption - Desorption in Soils. *Environmental Science & Technology* 39:6101-6108.

Anhang zu Vorversuch B4

Anhang B4-1: Einwaagen der Torfproben für die verschiedenen Behandlungen und As-Gleichgewichtskonzentrationen in den Bodenlösungen bei den verschiedenen Beprobungen.

Probe	Teil-probe	Behand-lung	Ein-waage	Ein-waage TG [g]	As-Konz nach 2h	As-Konz. nach 24h	As-Konz nach 7d	As-Konz. nach 10-11d
			[g]		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
SB5	1	Oxisch	5,4	1,05	954	177	58	32
SB5	2	Oxisch	5,3	1,03	270	56,4	17	24
SB5	3	Oxisch	5,43	1,05	868	26,7	17	4
SB6	1	Oxisch	10,58	0,98	1730	684	307	210
SB6	2	Oxisch	10,68	0,99	1340	606	318	216
SB6	3	Oxisch	10,58	0,98	1220	554	278	213
SB5	4	anoxisch	4,35	0,84	3580	1216	227	33
SB5	5	anoxisch	3,84	0,74	3500	1598	224	10
SB5	6	anoxisch	3,96	0,77	3600	2220	197	20
SB6	4	anoxisch	9,13	0,85	4680	2680	247	81
SB6	5	anoxisch	9,26	0,86	4460	3700	712	130
SB6	6	anoxisch	9,5	0,88	4300	3500	581	28
Blank	-	anoxisch	0		5240	5240	4860	5040