

Anhang B1: Ermittlung verschiedener Einflüsse auf die Gesamt-Konzentration von As, Fe, Mn und S sowie verschiedener As-Spezies in Torfextrakten

Hintergrund und Ziel des Versuches

In allen vorangegangenen Messungen wässriger Extrakte der Torfproben betrug die Summe der As-Spezies (As(III), As(V), MMA, DMA) nur einen Bruchteil der gemessenen As-Gesamt-Gehalte. Die Messung der Gesamt-As-Konzentrationen erfolgte an angesäuerten Proben, während zur Messung der As-Spezies die Proben nicht angesäuert wurden. Außerdem konnten mit der verwendeten Messmethode am HPLC-ICP-MS-Instrument verschiedene As-Spezies, u.a. Thioarsenate, nicht erfasst werden.

Es sollte geprüft werden, ob

- das Ansäuern der Proben
- der Einsatz verschiedener Messgeräte (ICP-OES und HPLC-ICP-MS)
- das Vorhandensein von Thioarsenaten oder anderer nicht detektierbarer Spezies
- die Bindung des As in Form von Kolloiden

maßgeblich für die beobachteten Differenzen ist.

Methode

Fünf Parallelproben der Probe SB5 á 5 g Feuchtgewicht wurden in der Glovebox mit 30 ml deionisiertem Wasser (Verhältnis 1:30) versetzt. Die Proben verblieben in der Glovebox und wurden in regelmäßigen Abständen geschüttelt. Nach 4 h wurden die Proben außerhalb der Glovebox zentrifugiert und anschließend wieder innerhalb der Glovebox dekantiert und filtriert (0,45 µm, VWR).

Eine Teilprobe des Filtrates von 10 ml wurde mit 20 µl HNO₃ angesäuert, der Rest verblieb ohne zusätzliche Behandlung. Die Proben wurden durch die Chemischen Analytik (BayCEER, Uni Bayreuth) jeweils mittels HPLC-ICP-MS auf As-Spezies untersucht (siehe Dissertation Abschnitt 3.3.3) und mittels ICP-OES die Gesamt-Konzentrationen von As, Fe, Mn und S gemessen. Anschließend wurden die nicht angesäuerten Torfextrakte mittels UV-Licht aufgeschlossen, wodurch das gesamte As als As(III) vorliegen sollte, und mittels HPLC-ICP-MS auf As-Spezies untersucht. Dabei sollte geprüft werden, ob das gesamte As nun als As(III) nachgewiesen werden kann, um einen Fehler in der Messmethode ausschließen zu können.

Außerdem wurden die Gesamt-Gehalte von SO₄ in den nicht angesäuerten Lösungsproben gemessen. Es sollte so geprüft werden, ob der gesamte Schwefel als Sulfat vorliegt, andernfalls könnte das Vorhandensein von Sulfid als ein Hinweis auf das Vorkommen von Thioarsenaten gewertet werden.

Zur Prüfung der Bildung von Kolloiden wurden zwei Parallelproben der Torfprobe SB5 an der Luft mit deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:30 für 4 h geschüttelt. Anschließend wurden je 20 ml der Probe durch zwei verschiedene Spritzenvorsatzfilter auf 0,2 µm und 0,45 µm gefiltert und auf die Konzentrationen von Al, As, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si, SO₄ und organischem C untersucht. Durch das Zurückhalten von Kolloiden, die größer als 0,2 µm sind, sollten As und andere Elemente, die an diese Kolloide gebunden sind, in den Filtraten von 0,2 µm in geringeren Konzentrationen auftreten.

Ergebnisse

Es zeigten sich z.T. deutliche Abweichungen zwischen den angesäuerten und nicht angesäuerten Proben bezüglich der Gesamt-Konzentrationen der Elemente (Tabelle B1 1). Dabei gab es keine Tendenz zu höheren Werten bei einer bestimmten Behandlung der Lösungen. Die größten Differenzen traten bei Fe auf, gefolgt von As und S. Betrachtet man die Abweichungen um die Mittelwerte der Proben, lagen die Differenzen für Mn, As und S jedoch unter 5%, die für Fe bei 16%. Die Schwankungen der Werte zwischen den Parallelproben waren allerdings wesentlich größer als die Schwankungen zwischen den verschiedenen Behandlungen, demnach hat der pH-Wert keinen signifikanten Einfluss. Außerdem zeigte sich, dass Schwefel nicht nur als Sulfat vorzuliegen scheint, sondern zu großen Teilen auch als Sulfid, was auf die anerobe Umgebung im Torf zurückzuführen ist.

Tabelle B1 1: Lösungskonzentrationen verschiedener Elemente in Filtraten von Torfextrakten, mit und ohne Ansäuern mittels HNO₃.

Teilprobe	Mn [µg/l]		Fe [mg/l]		As [µg/l]		S [mg/l]		S _{SO4} [mg/l]	Differenz S _{ges} zu S _{SO4} [mg/l]
	nicht anges.	anges.	nicht anges.	anges.	nicht anges.	anges.	nicht anges.	anges.	nicht anges.	
1	11,1	11,9	1,28	1,24	4,3	4,0	2,34	2,15	1,74	0,60
2	12,3	12,0	1,22	1,22	3,9	3,7	2,18	2,24	1,79	0,39
3	10,6	10,6	1,91	1,79	6,1	4,9	1,89	1,75	1,24	0,65
4	7,7	8,05	0,88	1,46	3,7	4,8	1,56	1,94	1,26	0,30
5	11,0	12,8	4,6	5,8	7,3	7,7	1,72	1,90	0,88	0,84

Die As-Spezies in den Torfextrakten zeigten ebenfalls Differenzen bezüglich der gemessenen Konzentrationen, wobei diese in den angesäuerten Proben fast ausnahmslos über denen der unbehandelten Filtrate lagen (Tabelle B1 2). Die Abweichungen der gemessenen Konzentrationen betrugen für As(III) bis zu 77%, für DMA bis zu 112% und für As(V) sogar bis zu 500%, allerdings sind die hohen prozentualen Abweichungen den geringen Lösungskonzentrationen zuzuschreiben.

Tabelle B1 2: Lösungskonzentrationen verschiedener As-Spezies in Filtraten von Torfextrakten, mit und ohne Ansäuern mittels HNO₃.

Teilprobe	As(III) [µg/l]		DMA [µg/l]		MMA [µg/l]		As(V) [µg/l]	
	nicht anges.	anges.	nicht anges.	anges.	nicht anges.	anges.	nicht anges.	anges.
1	0,13	0,16	0,05	0,05	0,00	0,05	1,73	2,17
2	0,10	0,12	0,04	0,04	0,00	0,00	1,29	1,94
3	0,10	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	2,87
4	0,14	0,20	0,00	0,03	0,00	0,00	1,72	2,65
5	0,36	0,58	0,09	0,19	0,00	0,00	0,76	4,70

Die Summe der gemessenen As-Spezies unterschied sich demnach deutlich entsprechend den Behandlungen (Tabelle B1 3).

Nach dem UV-Aufschluss der nicht angesäuerten Proben, welcher das gesamte As in den Extrakten in As(V) umwandelte, wurden bis zu 49% mehr As in den Lösungen gemessen. Die ermittelten As(V)-Konzentrationen lagen im Bereich der ausgewiesenen Gesamt-Konzentrationen von As (Tabelle B1 1).

Tabelle B1 3: Summe von As(III), MMA, DMA und As(V) in den nicht angesäuerten und den angesäuerten Proben sowie Konzentration von As(V) in den nicht angesäuerten Proben nach dem UV-Aufschluss.

Teilprobe	Summe Spezies [µg/l]		As(V) [µg/l]
	nicht angesäuert	angesäuert	nicht angesäuert, nach UV-Aufschluss
1	1,90	2,43	3,9
2	1,43	2,09	3,6
3	2,10	3,06	5,5
4	1,87	2,87	4,4
5	1,20	5,46	7,1

Das Filtrieren mit verschiedenen Filtergrößen zeigte die deutlichste Auswirkung auf die messbaren As-Konzentrationen. In den Proben, welche auf 0,2 µm gefiltert wurden, lagen die Konzentrationen aller untersuchten Elemente niedriger als in den Lösungen, die durch 0,45 µm gefiltert wurden. Besonders deutlich war der Unterschied für As, Fe, S, Al, Ba, Ca, K, Si sowie organischen C (NPOC) (Tabelle B1 4). Die As-Lösungskonzentration wurde durch die kleinere Filtergröße um etwa 50% reduziert.

Tabelle B1 4: Vergleich der Konzentrationen verschiedener Elemente in Torfextrakten der Probe SB5 nach dem Filtern durch 2 verschiedene Porengrößen.

Probe Porengröße Filter [µm]	Teilprobe 1		Teilprobe 2	
	0,2	0,45	0,2	0,45
Al mg/l	0,7	1,4	0,6	1,4
As µg/l	2,5	4,7	2,3	4,8
Ba mg/l	<0,09	0,4	0,1	0,5
Ca mg/l	0,4	0,6	0,5	0,7
Fe mg/l	0,9	2,2	0,7	2,1
K mg/l	0,7	1,2	0,6	1,3
Mg mg/l	0,1	0,2	0,1	0,2
Mn µg/l	7,0	7,8	8,3	8,9
Na mg/l	0,3	3,3	0,3	3,2
NPOC mg/l	21,4	45,7	18,6	41,1
S mg/l	1,1	1,8	1,0	1,8
Si mg/l	1,0	2,0	1,0	2,1
SO ₄ mg/l	2,5	2,8	2,5	2,9

Diskussion

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen, dass das Ansäuern der Bodenlösungsproben zwar einen Einfluss auf die gemessenen Lösungskonzentrationen verschiedener Elemente hat, es konnte allerdings für die Messung der Gesamt-Gehalte keine einheitliche Tendenz nachgewiesen werden (Tabelle B1 1).

Bei der Messung der As-Spezies ergab sich allerdings, dass in den angesäuerten Proben zum Teil höhere Konzentrationen gemessen wurden (Tabelle B1 2). Dieser Unterschied trat vor allem bei den anorganischen As-Spezies As(III) und As(V) deutlich hervor. Ansäuern von As-haltigen Lösungen gilt als Methode der Stabilisierung für anorganische As-Spezies (Cheam & Agemian 1980; McCleskey et al. 2004; Kumar & Riyazuddin 2010), wobei es für verschiedene Lösungsmatrizes keine einheitliche Methode der Stabilisierung gibt (Kumar & Riyazuddin 2010; McCleskey et al. 2004). HNO₃ kann allerdings photochemischer Reduktion unterliegen (Fanning 2000) und dabei entstandener Sauerstoff bei redoxsensitiven Spezies zu Veränderungen führen.

In diesem Versuch konnte allerdings nur festgestellt werden, dass HNO₃ die Konzentrationen der erfassbaren Spezies in der Lösung erhöht hat.

Möglicherweise wurde durch die Zugabe von HNO₃ die Sorption von As an die Bodenkolloide verringert, da das Sorptionsmaximum von As(V) an Fe- und Al-Oxide z.B. einen pH-Wert um 4 aufweist sowie das Sorptionsmaximum von As(III) bei noch höheren pH-Werten liegt (Pierce & Moore 1982; Smith et al. 1999; Goldberg 2002).

Nichtsdestotrotz liegt die Summe der erfassten As-Spezies sowohl mit als auch ohne Ansäuern der Proben deutlich unter der ermittelten Gesamt-As-Konzentration in den Lösungen.

Die Messung von As an den verschiedenen Geräten ICP-OES und HPLC-ICP-MS hatte dabei nur insofern einen Einfluss auf die Ermittlung der As-Konzentrationen, als mittels HPLC-ICP-MS nur definierte

gelöste As-Spezies erfasst wurden (As(III), As(V), MMA und DMA). Der UV-Aufschluss der Bodenlösung wandelte das gesamte As in der Lösung in As(V) um. Es zeigte sich, dass die Messunterschiede von beiden Geräten verschwanden, sobald das gesamte As nur noch als As(V) vorlag. Das ist in Bodenlösungen aber normalerweise nicht der Fall, da die Bindung von As an Bodenkolloide zur Verringerung von gelöstem As führt (Sadiq 1997; Redman et al. 2002).

Da in den Bodenlösungen Sulfid enthalten zu sein schien, könnten weitere As-Verbindungen wie z.B. Mono- oder Dithioarsenate in den Lösungen gebildet worden sein, welche in sauren, sulfidhaltigen Umgebungen vorkommen können (Planer-Friedrich & Wallschläger 2009). Ein genauer Nachweis ist aber erst mit einer speziellen Messung auf Thioarsenate zu erbringen.

Den wohl größten Einfluss auf die Konzentrationen der Gesamt-Gehalte von As und anderen Elementen in den untersuchten Bodenlösungen ergab das Filtern durch verschiedene Filtergrößen.

Die Gesamt-Konzentrationen der Elemente (Tabelle B1 4) waren nach dem Filtern durch die kleinere Porengröße (0,2 μm) stets geringer. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es in den Bodenlösungen zur Bildung von Kolloiden kam, welche kleiner als 0,45 μm , aber größer als 0,2 μm waren. Fast 50% des As scheint in dieser kolloidalen Form vorzuliegen, ebenso Fe und S.

In den Bodenlösungen von Torfen können Kolloide aus Al, Fe und organischer Substanz einen Großteil der Spurenelemente absorbieren (Pokrovsky et al. 2005). Das Vorhandensein von Kolloiden als Sorptionspartner von As in verschiedenen Lösungen wurde bereits öfter beschrieben und diskutiert (z.B. Sadiq 1997; Redman et al. 2002). In Versuchen von Pokrovski et al. (2005) gehörte As zu den Spurenelementen, die nur zu geringen Anteilen an den Kolloiden der Torf-Bodenlösung sorbierten. Möglicherweise bewirkte das Schütteln und der damit verbundene Abrieb der Torfsubstanz in diesem Vorversuch, dass etwa 50% des As an Kolloiden $>0,45 \mu\text{m}$ sorbiert zu sein scheint.

Fazit

Der Hauptgrund für die unterschiedlichen As-Konzentrationen als Summe der gemessenen Spezies und der Gesamt-Konzentration ist in der Bildung von Kolloiden in der Bodenlösung zu suchen. Auch die Bildung anderer As-Spezies könnte einen Einfluss haben, allerdings würden dann verschiedene Filtergrößen keinen Unterschied auf die Gesamt-As-Konzentration ausüben.

Das Vorhandensein weiterer As-Spezies müsste mit Hilfe anderer Messverfahren ermittelt werden. Vermutlich verstärkt das Schütteln eines Boden-Lösungs-Gemisches die Bildung von Kolloiden durch Abrieb sehr stark. Diese Aussage müsste allerdings durch weitere Versuche untermauert werden.

Literatur

- Cheam, V. & H. Agemian. 1980. Preservation of inorganic arsenic species at microgram levels in water samples. *Analyst* 105:737-743.
- Fanning, J.C. 2000. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. *Coordination Chemistry Reviews* 199:159-179.
- Goldberg, S. 2002. Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:413-421.
- Kumar, A.R. & P. Riyazuddin. 2010. Preservation of inorganic arsenic species in environmental water samples for reliable speciation analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29:1212-1223.
- McCleskey, R.B., D.K. Nordstrom & A.S. Maest. 2004. Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry* 19:995-1009.
- Pierce, M.L. & C.B. Moore. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* 16:1247-1253.
- Planer-Friedrich, B. & D. Wallschläger. 2009. A Critical Investigation of Hydride Generation-Based Arsenic Speciation in Sulfidic Waters. *Environmental Science & Technology* 43:5007-5013.
- Pokrovsky, O.S., B. Dupré & J. Schott. 2005. Fe-Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: results of ultrafiltration and dialysis. *Aquatic Geochemistry* 11:241-278.
- Redman, A.D., D.L. Macalady & D. Ahmann. 2002. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science & Technology* 36:2889-2896.
- Sadiq, M. 1997. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution* 93:117-136.
- Smith, E., R. Naidu & A.M. Alston. 1999. Chemistry of Arsenic in Soils: I. Sorption of Arsenate and Arsenite by Four Australian Soils. *J. Environ. Qual.* 28:1719-1726.