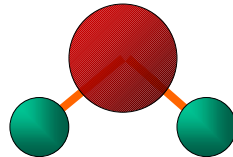


# Vorlesung Wasserinhaltsstoffe

Dr. Thomas Dittmar



Schwermetalle

# Schwermetalle - Definitionen

**Schwermetalle** = Metalle mit einer Dichte  $> 5 \text{ g/cm}^3$

**Spurenmetalle** = Metalle mit einem Anteil an der Erdkruste  $< 0,1\%$

**Spurenstoffe** = Wasserinhaltsstoffe mit einer Konzentration  $< 0,1 \text{ mg/L}$

## Anmerkungen:

- Schwermetalle sind häufig auch gleichzeitig Spurenmetalle bzw. Spurenstoffe
- dies gilt nicht für Eisen und Mangan, die in der Regel in höheren Konzentrationen vorkommen
  - \*diese beiden Metalle werden daher meist separat betrachtet
- das häufig zu den Schwermetallen gezählte Arsen ist ein Halbmetall (Metalloid),
  - \*dessen metallische Modifikation formal die o. g. Definition erfüllt,
  - \*im chemischen Verhalten ähnelt es aber eher Nichtmetallen (z. B.: P)
- **dominierende Gruppe anorganischer Umweltschadstoffe**
- kein biologischer Abbau, hohes Maß an Bioakkumulation sowie biochemische Umwandlungsprozesse erzeugen Verbindungen hoher Toxizität
- viele Schwermetalle sind an Grenzflächen von Umweltkompartimenten angereichert (Wasser/Sed.)
- Technosphäre: hohe Schwermetallmobilisierung durch Bergbau, Energieerzeugung, Hochtemperaturprozesse

# Schwermetalle - Definitionen

68 Metalle einschließlich der Modifikationen des As, Sb und Te

Schwermetall	Dichte in g/cm <sup>3</sup>	Mittlere Konzentration in der Erdkruste in mg/kg	Konzentration im Ozeanwasser in µg/L	bevorzugte Oxidationszahl
Arsen*	5,72*	1,5...2	3,0	(-3), +3, +5
Blei	11,34	14...20	3,0	+2, (+4)
Cadmium	8,65	0,1...0,2	0,1	+2
Chrom	7,20	35...100	0,05	+3, +6
Kupfer	8,92	25...50	3,0	(+1), +2
Nickel	8,90	20...80	0,5	+2
Quecksilber	13,59	0,03...0,08	0,03	+1, +2
Zink	7,14	50...75	10,0	+2

# Schwermetalle – Vorkommen/Herkunft

---

## Vorkommen/Herkunft

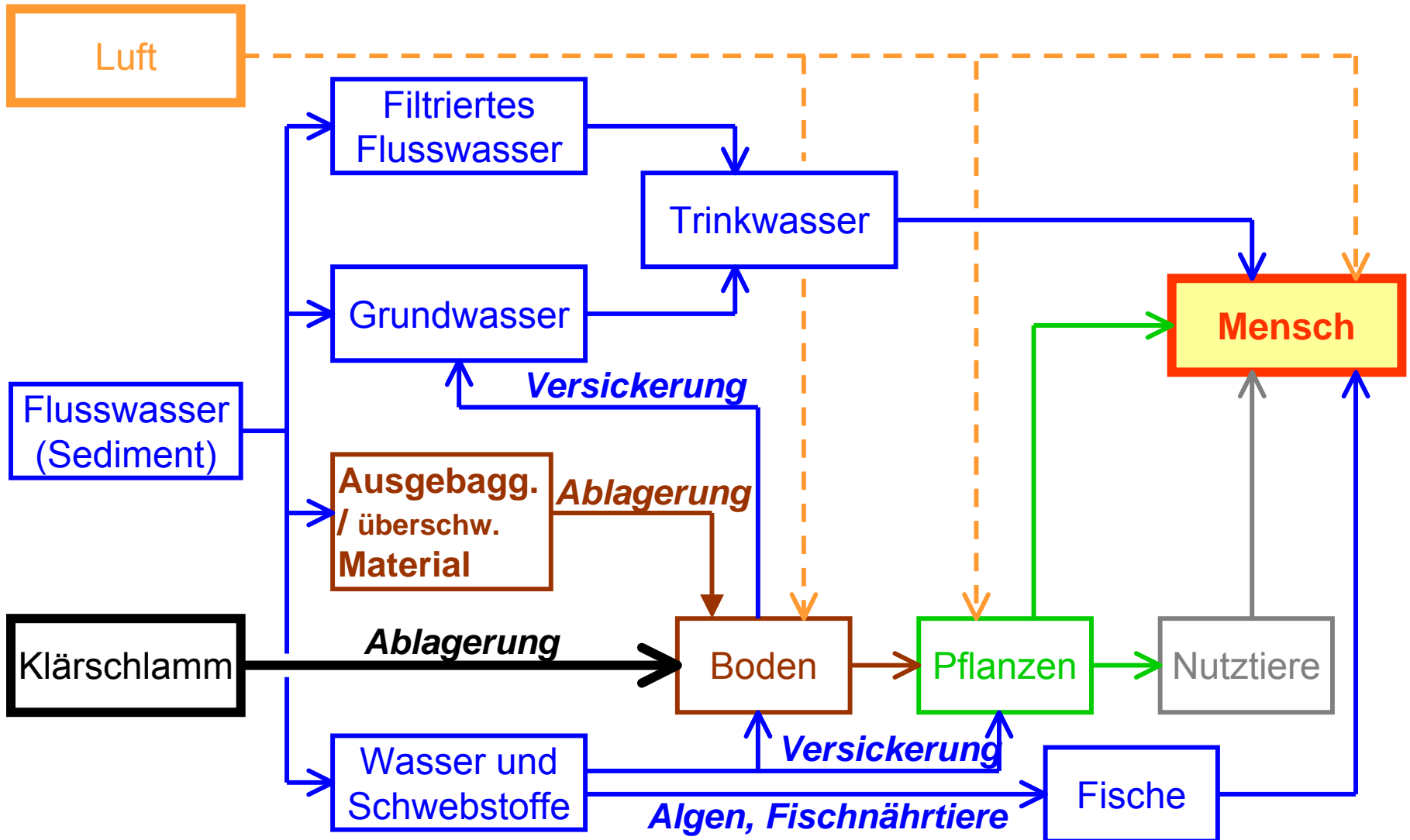
- **Industrie** (Abwasser)
- Sickerwässer aus **Deponien** (Auslaugung durch Regenwasser)
- **Grubenwässer** des Bergbaus, Erzaufbereitung und Verhüttung
- **Verbrauch** und **Abnutzung** schwermetallhaltiger Produkte
- Eintrag über Atmosphäre und Niederschlag (Verbrennung fossiler Energieträger)
- Eintrag aus verwittertem Gestein (geologischer Hintergrund Lithosphäre → Hydrosphäre)
- **verstärkter Eintrag** infolge **saurer Deposition** (Bodenversauerung)

# Schwermetalle – Hauptemittenten

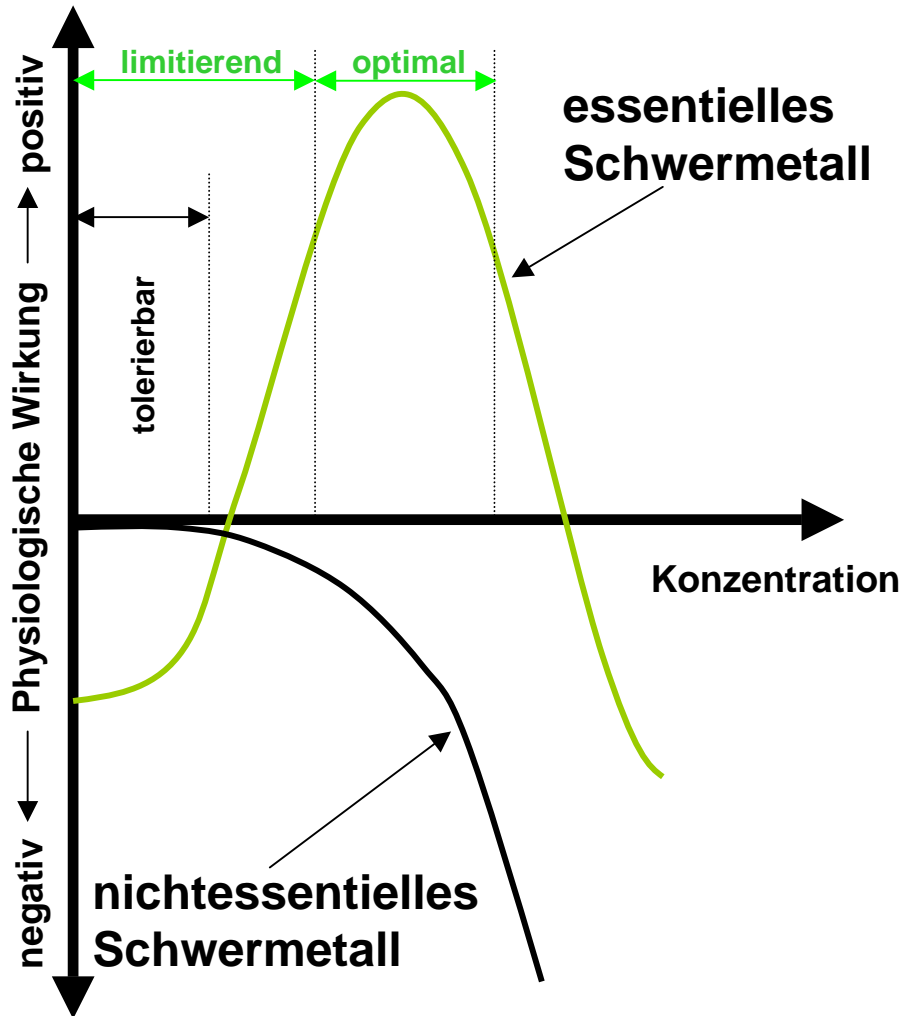
<p>Metallurgische Industrie</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Oberflächenveredlung</li> <li>- Eisenverarbeitende Industrie</li> <li>- nichteisenverarbeitende Ind.</li> <li>- Maschinenbau</li> <li>- Kfz.- und Flugzeugbau</li> </ul>	<p>Fe, Ni, Cr, Cu, Cd, Zn, Ag, Hg, Pb          Fe, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Sn, Mn, Ti, W, Mo          Zn, Cd, Cr, Cu, Pb, Sn          Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mo, Fe          Ni, Cr, Cu, Cd</p>
<p>Elektrotechnik/Elektronik</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Akkumulatoren/Batterien</li> <li>- Fernsehröhren, Glühlampen</li> </ul>	<p>Cu, Zn, Cd, Ni, Fe, As, Ge, Sb, Ga, In, Hg, Ag, Au          Pb, Mn, Zn, Cd, As, Hg, Ni          Be, Hg, Cd, W, Zn</p>
<p>Chemische Industrie</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- anorganische Chemie</li> <li>- organische Chemie</li> <li>- Farben, Pigmente</li> <li>- Korrosionsschutzmittel</li> <li>- Erdölverarbeitung</li> <li>- Schmierstoffe, Öle</li> <li>- Düngemittel</li> <li>- PBSM</li> <li>- Waschmittel</li> <li>- Photographie</li> <li>- Kunstseide</li> <li>- Gummi, Kautschuk</li> </ul>	<p>Fe, Co, Hg, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Mn, Sn, Cd          Hg, Fe, W, Sn, Pb, Cr          Cr, Ti, Zn, Pb, As, Cd, Fe          Cr, Pb, Zn, Sn          Pb, Cu, Hg          Mo, Pb          Fe, Cr, Hg, Mn, Zn, Cu          Pb, As, Cu, Hg          As, Fe, Cr, Mn, Co, Zn, Sr          Ag, Cd, Cr, Fe          Zn, Cd, Pb, As          Zn, Cd, Pb, As</p>
<p>Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe</p>	<p>Hg, Pb, Cr, Ti, Zn</p>
<p>Herstellung von Glas und Keramik</p>	<p>Cr, Cd, Sn, Pb</p>
<p>Zementherstellung</p>	<p>Cd, Cr, Zn</p>
<p>Lederveredlung</p>	<p>Cr</p>
<p>Textilindustrie</p>	<p>Cr, Cu, Zn, Pb</p>
<p>Kraftwerke</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Kohleverbrennung</li> </ul>	<p>Cd, As, Pb, Cr, Fe, Zn, V, Ni, Cu, Co</p>

# Schwermetalle - Kontaminationspfade

Wege der Schwermetalle über die Nahrungskette zum Menschen



# Schwermetalle – toxische und essentielle



► **essentiell = lebensnotwendig**

- *essentielle Schwermetalle:*  
z.B. Chrom, Mangan, Eisen,  
Kupfer, Zink

- nicht benötigte Stoffe wirken meist  
toxisch, werden in geringeren  
Mengen toleriert  
z.B. Cadmium, Blei, Quecksilber

# Schwermetalle – toxische und essentielle

- Toxizität abhängig von **Art** und **Konzentration** der Schwermetalle
- viele Schwermetalle im Spurenbereich **Mikronährstoffe**
- **essentiell** für Mensch, Tier und Pflanze (artspezifisch)
- Mangel führt zu spezifischen Ausfallerscheinungen  
(z.B. Cu ,Cr ,Co ,Se und/oder Zn-Mangel  
→ Entwicklungs- und Fertilitätsstörungen)

## Essentielle Metalle

Element	Körperbestand (g)	Tagesbedarf (mg)	Entdeckung
<i>Eisen</i>	3,5 – 4,5	0,5 – 5,0	19. Jahrhundert
Kupfer	0,08 – 0,12	1,0 – 2,5	1928
Mangan	0,012 – 0,02	2,0 – 5,0	1931
Zink	1,4 – 2,3	0,4 – 6,0	1934
Cobalt	ca. 0,01	< 0,005	1935
Molybdän	ca. 0,02	ca. 0,4	1953
Selen		0,06 – 0,12	1957
Chrom	<0,006	ca. 0,06	1959



# Schwermetalle – toxische und essentielle

## Abschätzung der Toxizität

- Aufnahme über **Verdauungstrakt** → nur 1 – 10 % der Metalle resorbiert, da meist als unlösliche Verbindung vorliegend (Achtung! Magensäure)
- bei **metallorganischen** Verbindungen bessere Resorption
- Aufnahme als **Staub** oder **Aerosol** → fast vollständige Aufnahme über Atemwege

## **Akkumulation** von Schwermetallen → **Nahrungskette**

- Grenze erreicht: Krankheitserscheinungen

Bevorzugte **Speicherorgane** für toxische Schwermetalle

- Fische: Akkumulation in Leber, Niere, Kiemen
- Mensch: Akkumulation in Knochen (z. B. Pb anstelle Ca), Haut, Haare, ZNS, Leber, Niere

# Schwermetalle – Bioakkumulation

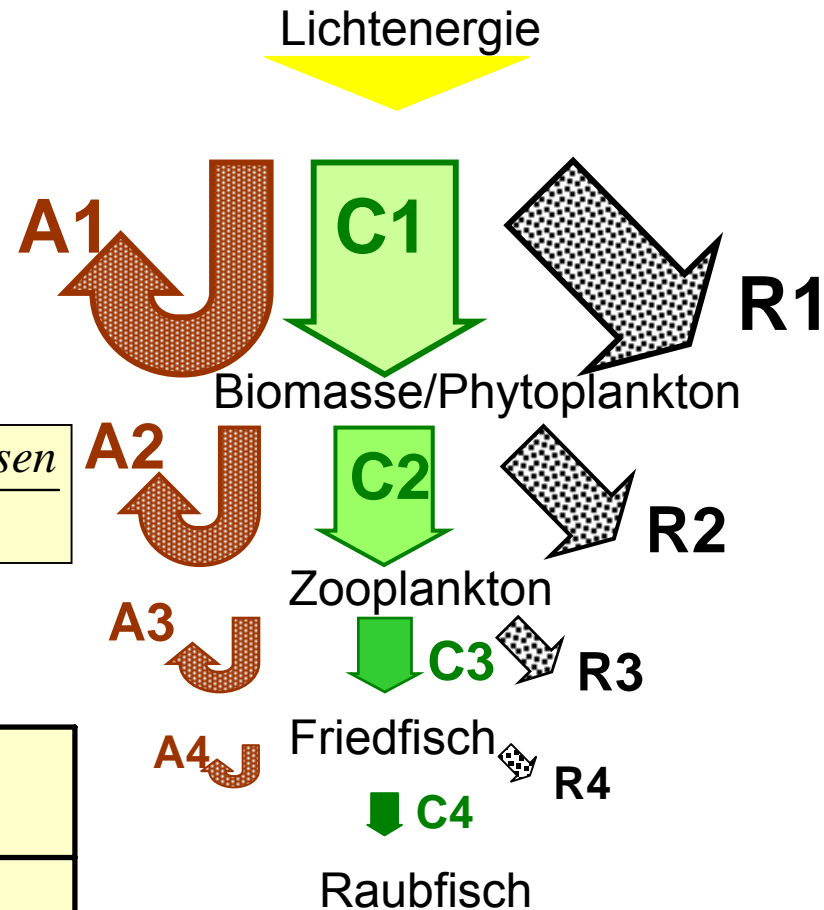
## Schema einer Nahrungskette

Die Farbtiefe in den Flächenanteilen der Biomasse ( $C_1 \dots C_4$ ) soll die Konzentration eines Schadstoffs darstellen, der sich in der Nahrungskette anreichert.  
(nach KENDEIGH)

$$BCF = \frac{\text{Konzentration eines Stoffes in einem Lebewesen}}{\text{Konzentration des Stoffes im Wasser}}$$

mittl.  $c(\text{Hg}) = 0,03 \mu\text{g/L}$

Lebewesen	BCF-Werte Hg
Wasserpflanzen	1000
Süßwasserfische	63.000
Meeresfische	10.000



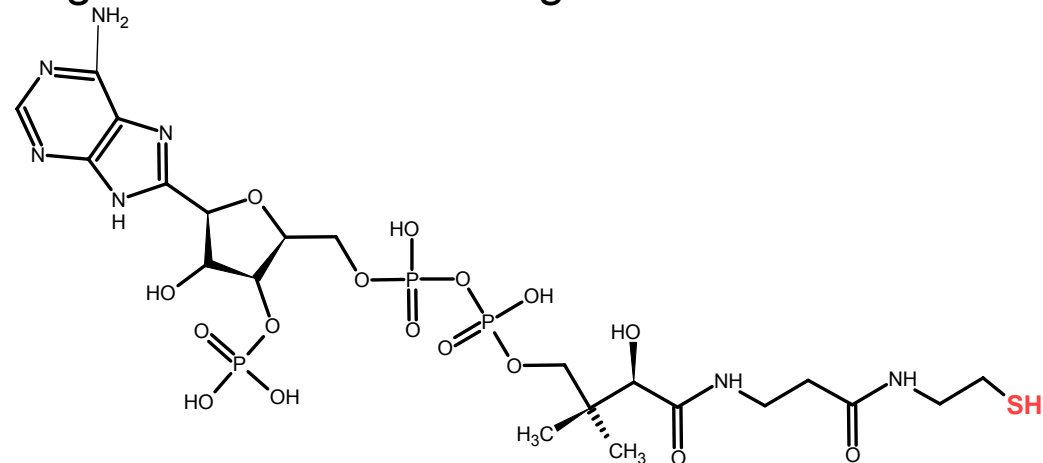
# Schwermetalle – toxische Wirkung

## Stoffwechsel bei Mensch und Tier

### Zentrale Stellung im Stoffwechsel **Coenzym A**

- Übertragung von chemischen Gruppen von Substrat 1 auf Substrat 2 (Schlüssel-Schloß-Prinzip)
- aktivieren von Fettsäuren (enzym. Fettsäureabbau zur Energiegewinnung)
- organische Verbindungen mit **SH-Gruppe** (Sulfhydrylgruppe)

- ▶ starke **Affinität** der resorbierten Schwermetalle zu den Sulfhydryl(Thiol-)gruppen, räumliche Struktur wird verändert, Verlust der Enzymtätigkeit
- ▶ **Blockierung** der Stoffwechselwege/Stoffwechselstörungen
- ▶ Bindung ist irreversibel



# Schwermetalle – Ökotoxizität

Allgemeine Umweltrelevanz	Hg > Cd > Ag > Pb > Ni > As > Cr(III) > Sn > Zn
Toxizität für Wasserorganismen allg.	Hg > Ag > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > As > Cr(III)
Toxizität für Abwasserorganismen	Hg > Ag > Cr > Cu > Zn > Cd > Ni
Toxizität für Phytoplankton	Cd > Cu > Pb > Hg > Zn > Ni
Toxizität für Zooplankton	Hg > Cu > Cr(VI) > Zn > Cd >> Pb > Ni
Toxizität für Ciliaten	Hg >> Ni >> Pb >> Zn
Toxizität für Forellen	Cd > Hg > Cu >> Zn, Pb >> Ni

weitere Einflussparameter:

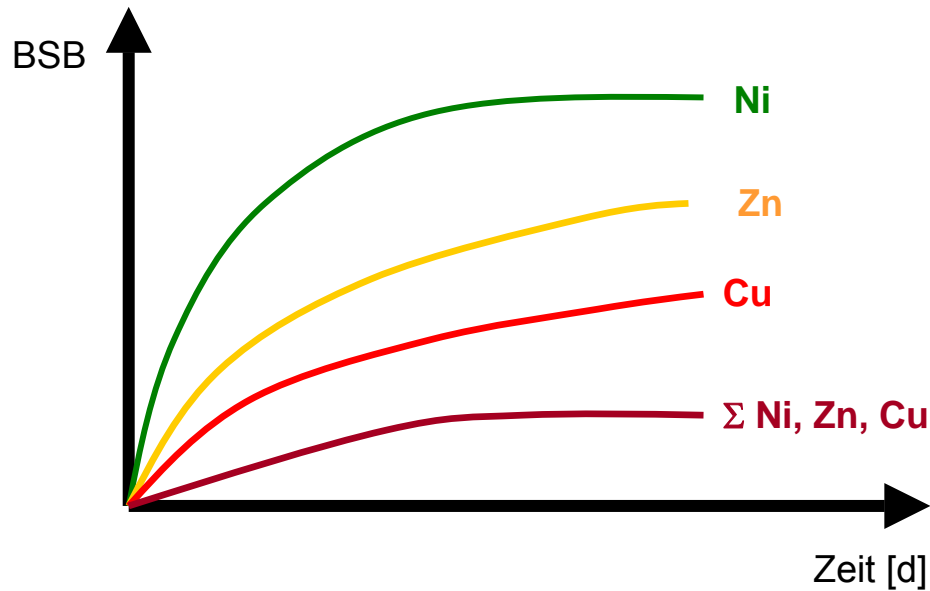
- Wasserhärte
- Temperatur
- pH
- Sauerstoffgehalt

# Ökotoxizität - Schädlichkeitsgrenzen

Schwermetall	biolog. Kläranlage [mg/L]	Selbstreinigung in Fließgewässern [mg/L]	Fischzucht [mg/L]
Zn	1 - 3	0,1	0,1 - 2
Cu	1	0,01	0,08 – 0,8
Ni	6	0,1	25 – 55
Cr	2 - 5	0,3	15 – 80
Cd	1 - 5	0,1	3 – 20
Hg	-	0,018	0,1 – 0,9
Pb	5	0,1	0,2 - 10

- in vollbiologischer Kläranlage Teile des Belebtschlammes wieder zurückgeführt  
→ Adaptation an Schwermetalle
- in Fließgewässern geringere, fluktuierende Konzentrationen (Frischwasserzufuhr)
- immer neue Anpassung nötig  
→ geringe Adaptation (lange Adaptionszeiten)

# Ökotoxizität – synergistische Wirkung



- Vorhandensein verschiedener Schwermetalle verstärkt ökotoxische Wirkung
- Beispiel:

Zwickauer Mulde (Erzgebirge Einzugsgebiet, hohe bergbauliche Nutzung mit entsprechender Folgelandschaft u. Folgeprozessen)  
hohe Schwermetallkonzentrationen (Ni, Zn, As bis 0,4 mg/L im Zufluss Schlemabach)

# Schwermetalle im Grund- und Oberflächenwasser

## Grundwasser

- Schwermetallgehalt meist geringer als im Oberflächenwasser
- gutes Rückhaltevermögen des Bodens im neutralen pH-Bereich
  - Adsorption an Tonmineralien
  - Fällungsprozesse
  - Einbau in organische Substanz (feste Huminstoffe des Bodens)

## Oberflächenwasser

- Schwermetallgehalt meist höher als im Grundwasser

Schwermetallgehalte in Grund- und Oberflächengewässern sowie Grenzwerte für Trinkwasser ( $\mu\text{g/L} = \text{ppb}$ )

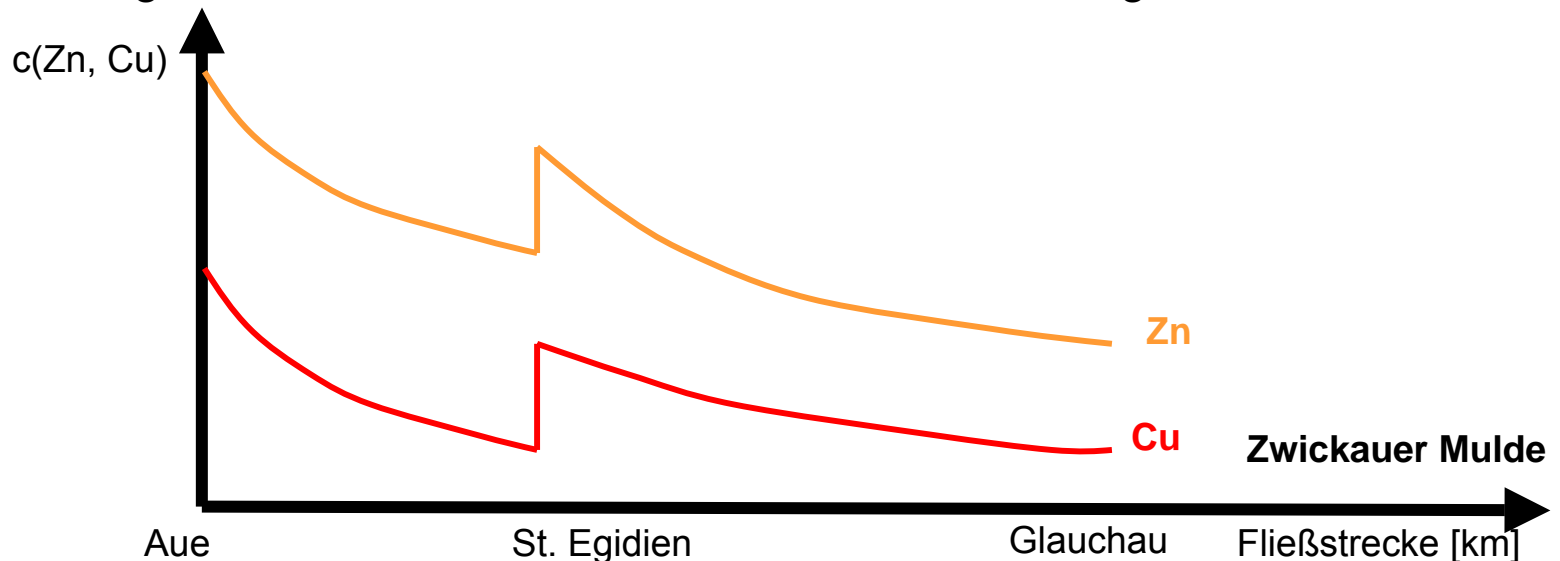
Element	Grundwasser (Oststeiermark)	Oberflächen- wasser	Grenzwert ÖNORM, M 6250
Blei	< 0,5 – 10	14,8	50
Cadmium	< 0,01 – 0,8	1,2	5
Chrom	< 0,5	< 2	50
Kupfer	0,6 – 10	3,6	1000
Nickel	< 3	11,5	100
Quecksilber	< 0,2	< 1	1
Zink	< 20	25	3000

# Gewässersedimente als Schwermetallsenke

## Schwermetalle in ungelöster Form:

- mineralisch gebunden (z. B. schwerlösliche Salze, v. a. Oxid, Hydroxid, etc.)
- organisch gebunden (feste Humusbestandteile, max. 20 %)
- adsorbiert an Schwebstoffen/unlöslichen Partikeln ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ )

- Anreicherung in Gewässersedimenten durch Selbstflockung und Sedimentation





# Sedimente als Schwermetallsenke

- natürlicher Schwermetallgehalt in Böden u. Sediment (geogene Hintergrundbelastung)

	<b>As</b> [mg/kg TS]	<b>Cd</b> [mg/kg TS]	<b>Co</b> [mg/kg TS]	<b>Cr</b> [mg/kg TS]	<b>Cu</b> [mg/kg TS]	<b>Ni</b> [mg/kg TS]	<b>Pb</b> [mg/kg TS]	<b>Zn</b> [mg/kg TS]
<b>Elbe (Sediment)*</b> <small>* Kraft, C.: Dissertation (2007)</small>	<b>83</b>	<b>5</b>	37	<b>196</b>	<b>165</b>	<b>66</b>	<b>207</b>	<b>794</b>
<b>[Muldesediment]*</b>	<b>3780</b>	<b>57</b>					<b>17660</b>	
<b>Bodengrenzwert AbfKlärV</b>	15	1,5	---	100	60	50	100	200
<b>Klärschlammgrenzwerte AbfKlärV</b>	80	10	1200	900	800	200	900	2500
<b>Tongesteinsstandard TGS nach TUREKIAN (Fraktion &lt; 2 mm)</b>	13	0,3	19	90	45	68	20	95

# Schwermetallremobilisierung

- Verminderung der Bindung ans Sediment
- Hemmung der Entgiftung des Wasserkörpers

## Ursache:

- A) Komplexbildung (z. B. natürliche, synthetische Komplexbildner)
- B) pH-Absenkung (z. B. Auflösung der Hydroxide)
- C) Ionenstärke
- D) mikrobielle Transformation

# Schwermetallremobilisierung

## A) komplexgebunden

### Huminsäure-Komplexe (HS)

- Stabilisierung des Schwermetalls durch Huminsäure

### Stabilitätsreihen für Metall-HS-Komplexe

Ca < Mn < Co < Fe < Cu

Ca < Zn < Cd < Pb < Cu

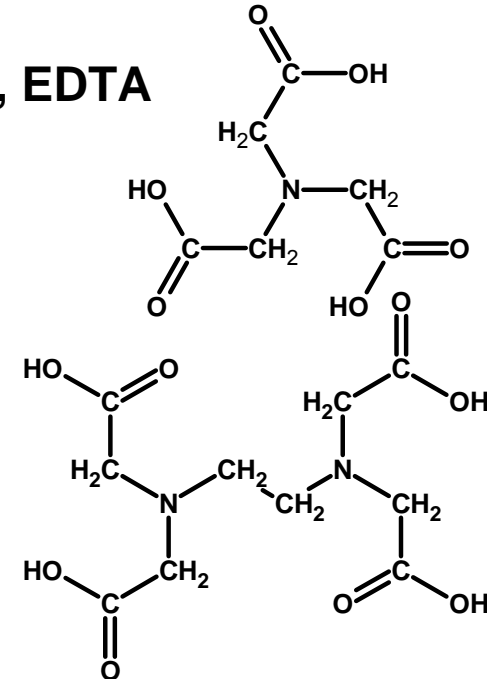
### Synthetische Komplexbildner: NTA (Nitrilo-Triessigsäure), EDTA

- Verhinderung / Verminderung der Fixierung am Sediment

### Stabilität:

Schwermetall-EDTA > Schwermetall-NTA > Schwermetall-HS

- remobilisieren Schwermetall aus Sediment oder Trübstoffen



# Schwermetallremobilisierung

## B) pH-Absenkung

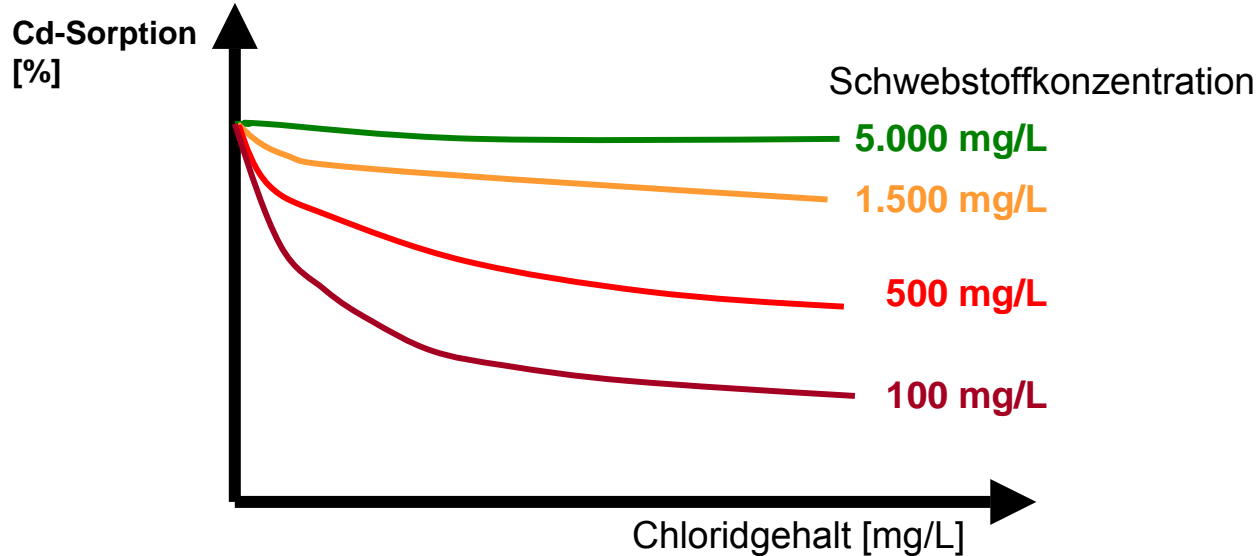
Schwermetall	Grenz-pH-Wert	substratbedingte Bindungsstärke		Bindungsstärke an Sesquioxide (Fe-, Al-oxide) unterhalb des Grenz-pH-Werts
		Humus	Ton	
Cd	6,0	stark	gering	mittel
Zn	5,5	gering	mittel	mittel
Ni	5,5	mittel	gering	mittel
Cu	4,5	sehr stark	mittel	stark
Cr	4,5	sehr stark	stark	sehr stark
Pb	4,0	sehr stark	stark	sehr stark
Hg	4,0	sehr stark	stark	sehr stark

Aufbringungsverbot von Klärschlamm bei Boden-pH < 6...5

# Schwermetallremobilisierung

## C) Ionenstärke und Schwebstoffkonzentration

negativer Einfluss auf Schwermetallsorption an Sedimenten



prozentuale Schwermetallfreisetzung aus anoxischen Rheinsediment in Abhängigkeit der Salinität, bezogen auf die Metallgehalte im Originalsediment (100 %)

Wasser	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
Flusswasser	0,1	0,9	0,1	1,0	0,001
Meerwasser	2,2	2,0	2,5	49	0,1

# Schwermetallremobilisierung

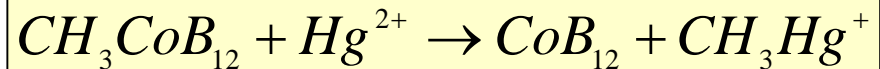
## D) Mikrobielle Transformation

- wichtiger biochemischer Prozess in Stoffkreisläufen von (Schwer)metallen
- Bildung von flüchtigen Schwermetallhydriden und schwermetallorganischer Vbnd.

**Grund:** Mikroorganismen entgiften ihren Lebensraum

- Nachgewiesen bei Hg, As, Sn, Pb, Ge, Te, Se, Bi, Au, Pd, Pt

## **Biomethylierung**



Methylcobalamin (Coenzym des Vitamin B<sub>12</sub>), überträgt die Methylgruppe (Methyl donor)

## ***Methylmetallverbindungen:***

- stärker lipophil als anorg. Schwermetallverbindungen
- erhöhte Toxikokinetik (Überwindung der Blut-Gehirn-Schranke u. Plazenta-Schranke, hohe Halbwertszeiten)
- stärkere Akkumulation in Nahrungsketten

# Schwermetalle in der Hydrosphäre

---

**Arsen As, Blei Pb, Cadmium Cd, Quecksilber Hg,**

**2. Vorkommen, Quellen (natürlich, anthropogen), Wirkung (Humange-  
sundheit, Ökologie), Entfernung (Wasseraufbereitung)**

# Arsen, As

## Vorkommen

- geogen:
- durchschnittlicher Anteil der Erdkruste  $5,5 \cdot 10^{-4} \%$  → 2mg/kg
  - sowohl in **3-wertiger Form** als  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder  $\text{As}_2\text{S}_3$
  - als auch in **5-wertiger Form** als  $\text{As}_2\text{O}_5$  oder  $\text{As}_2\text{S}_5$
  - Minerale: **Arsenkies** ( $\text{FeAsS}$ ), **Auripigment** ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ),  
**Arsenolith**, **Arsenblüte** ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )
  - zusammen mit Phosphaten als Arsenate ( $\text{pK}_L$ )  
z.B.  $\text{AlAsO}_4$  (15,8);  $\text{Ca}_3\text{AsO}_4)_2$  (18,2);  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$  (19,7);  
 $\text{FeAsO}_4$  (20,2)
  - geogene Hintergrundbelastung (Deutschland):  $\varnothing$  4,5  $\mu\text{g/L}$   
(regional bis max. 59  $\mu\text{g/L}$ )



# Arsen, As

---

## Vorkommen

anthropogen: - anthropogener Einfluss (62.000 t/a)

- Eintrag über Atmosphäre: Kohleverbrennung, Verhüttungsprozesse
- Eintrag über Wasserpfad: Metallhütten, chemische Industrie, Mülldeponien, PBSM, Braunkohleaschen, Kampfstoffe (Blaukreuz, Lewisit)
- **Oberflächenwasser**
  - \* Normalbedingungen  $\beta(\text{As}) < 10 \mu\text{g/L}$
  - \* europ. u. nordamerik. Flüsse  $\varnothing 1,4 \mu\text{g/L}$  (max.  $75 \mu\text{g/L}$ )
- **Grundwasser**
  - \*  $0,01 \dots 1,5 \mu\text{g/L}$  (max.  $800 \mu\text{g/L}$ )
- **Meerwasser** ( $1 \dots 1,8 \mu\text{g/L}$ )

# Arsen, As

---

## Arsenkonzentrationen in der Umwelt

Umweltkompartiment	Konzentration
Sedimentgestein	0,1...188 mg/kg
Braunkohle	bis 1.500 mg/kg
Böden	0,2...40 mg/kg
Sedimente (Oberfl.gew.)	bis 10 mg/kg
Atmosphäre	1...10 ng/m <sup>3</sup>
Flusswässer	3...10 µg/L
Seen	1...8 µg/L

# Arsen, As

## Chemie der wässrigen Lösung

- Arsen(V) und Arsen(III) liegen in wässriger Phase meist hydrolysiert vor

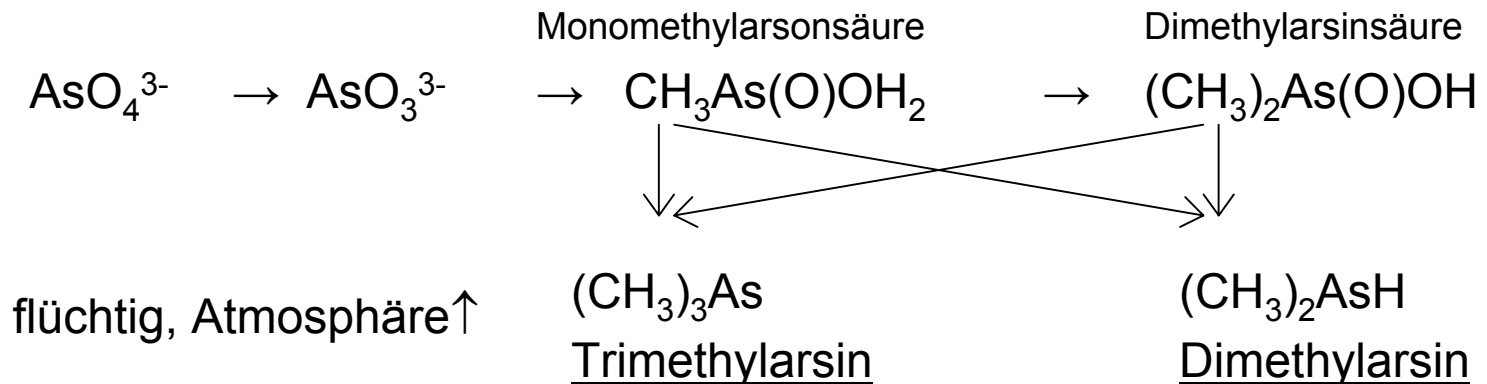
**Arsensäure  $H_3AsO_4$ :**  $pK_{S1} = 2,2$        $pK_{S2} = 7$        $pK_{S3} = 11,5$

⇒ bei mittleren pH-Werten dominieren Dihydrogenarsenat und Hydrogenarsenat (Analogie zu Phosphaten)

**Arsenige Säure  $H_3AsO_3$ :** sehr schwache Säure,  $pK_{S1} = 9,2$

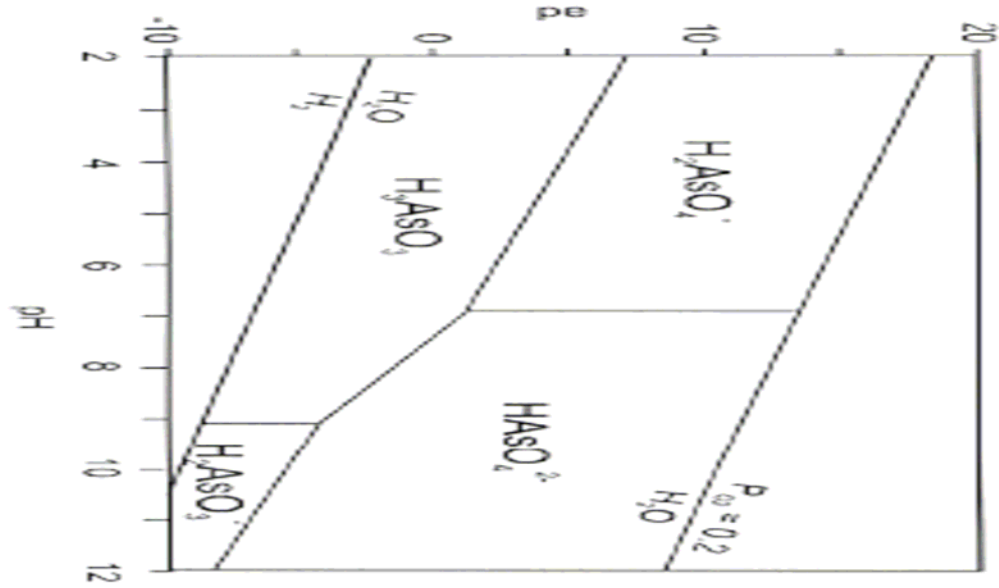
⇒ in natürlichen Wässern überwiegend undissoziiert

- mikrobielle Alkylierung (Bioreduktion u. Biomethylierung) *Methanosarcina mazei*



# Arsen, As

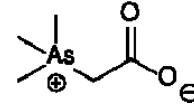
$p\varepsilon - pH$  – Diagramm des Arsens



# Arsen, As

## Toxizität

- biologische Bedeutung nicht abschließend geklärt (essentiell?? 5...50 µg/d)
- **stark abhängig** von der **chemischen Form**
  - Bildung von Arsenbetain (biogenes Amin) → Arsen ungefährlich
  - in Fischen und Muscheln vorliegendes Arsenbetain wird von Mensch und Tier rasch über Harn ausgeschieden
  - **anorganische** Arsenverbindungen **toxischer** als organische
- **As(III) toxischer als As(V)**
- As kann von –SH-Gruppen von Enzymen gebunden werden und deren Aktivität stark vermindern (Blockade der Stoffwechselsysteme)



## akute Vergiftungserscheinungen

- Krämpfe, Übelkeit, inneren Blutungen, Koliken
- schließlich Nieren- und Kreislaufversagen
- letale Dosis: 60 -170 mg (LD<sub>50</sub> = 1,4 mg/kg) Phänomen des Mithridatisation (3-4 fache Menge)

# Arsen, As

---

## chronische Toxizität

- biologische Halbwertszeit:  $t_{1/2} = 60 \text{ d}$
- chronische Wirkungen (carcinogen, erhöht Krebsrisiko):
  - \* Entzündungen der oberen Atemwege (Bronchialkarzinom)
  - \* Blasen- und Hautkarzinome (Konjunktivitis)
  - \* Schwarzfußkrankheit (Störung der Hautpigmentierung, Durchblutung)
  - \* embryotoxische Wirkung
  - \* Herzkranzgefäßerkrankungen

## Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

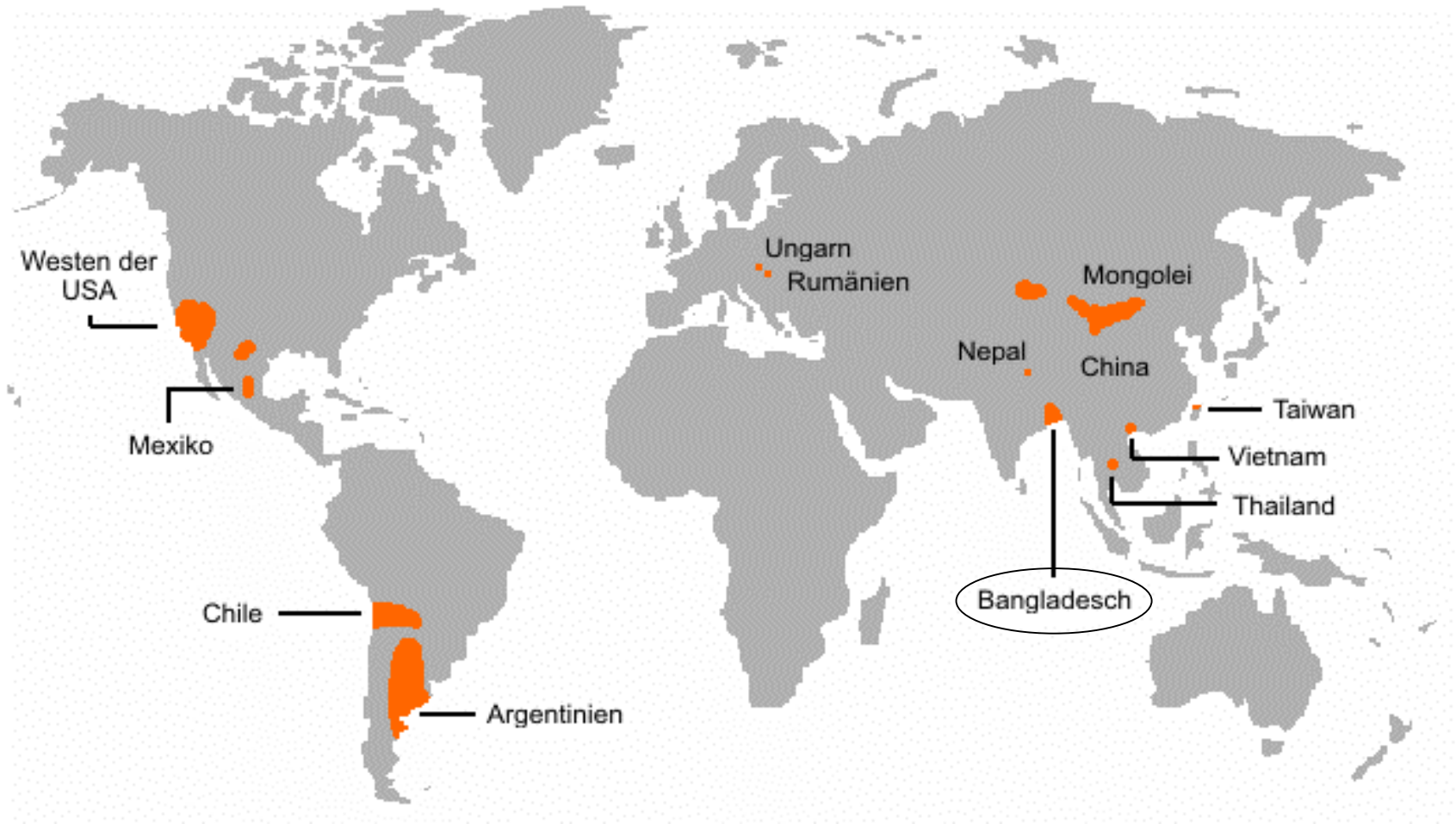
Anlage 2, Teil II: Chemische Parameter, deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann

lfd. Nr. 2

**0,01 mg/L**

- ca. 100 Mill. Menschen sind weltweit erhöhten As-Konz. im Trinkwasser ausgesetzt

# Arsen, As



# Arsen, As

## Bangladesh – Arsen im Trinkwasser, Arsen im Reis

### Situation:

- Gewinnung von Trinkwasser aus Oberflächenwasser ab 1971 auf Grundwasser umgestellt (UNICEF, 97 % der Bevölkerung über Röhrenbrunnen versorgt)
- zunächst Erfolg: erheblicher Rückgang pathogenbedingter Todesfälle
- ab 1983 massenhaftes Auftreten von krankhaften Hautveränderungen
- Ursache: chronische Arsenintoxikation
- 30 % der Brunnen  $c(\text{As}) \geq 50 \mu\text{g/L}$ , ca. 10 %  $c(\text{As}) \geq 70 \mu\text{g/L}$
- medizinische Versorgung eines Entwicklungslands (1 Arzt auf 5.200 Personen)
- geringer Bildungsstand erschwert Aufklärung

### Arsen im Boden

- geologisch: Deltagebiet (Brahmaputra, Ganges, etc.)
- Ablagerungen (grauer Ton) bilden arsenhaltige Aquifere (10 – 70 m tief, 18.000 a)
- durch Nutzung des Grundwassers Änderung der geochemischen Bedingungen
- Änderung des Redoxpotentials u. mikrobiologische Prozesse As-Remobilisierung

Ursache: Absenkung des Grundwasserspiegels (Infiltration DOC und Phosphat)



- ständige Mobilisierungs-/Immobilisierungsvorgänge (permanente  $\Delta p\varepsilon$ )



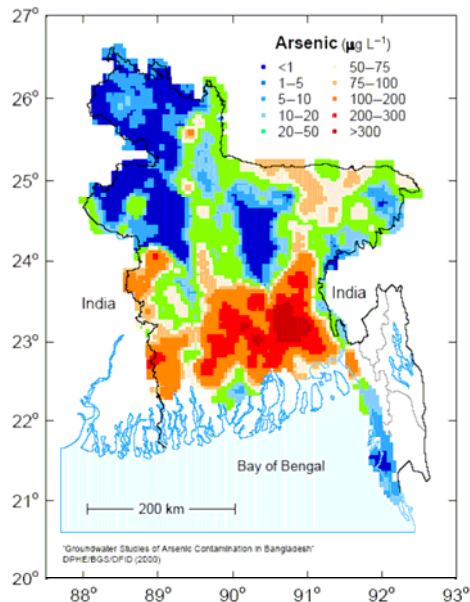
# Arsen, As

## Anreicherung in der Nahrungskette

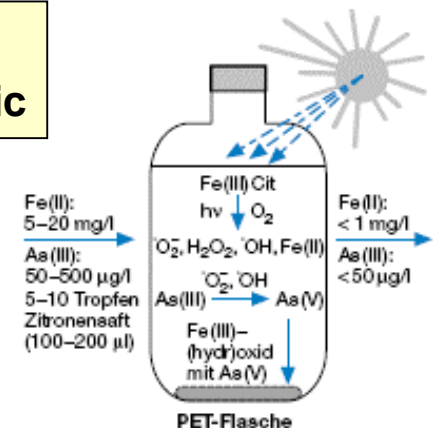
- Grundwasser zur Bewässerung der Reisfelder genutzt (Trockenzeit)
- Arsenanreicherung auf agrarisch genutzten Böden u. a. im Reis (100 – 180  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) in Gemüsearten (bis 100  $\text{mg}/\text{kg}$  in Wurzelknollen!!!)

## Lösungsansätze

- Sensibilisierung der Bevölkerung
- Hilfe zur Selbsthilfe (Adsorptionsfilter an Förderbrunnen, low-cost Lösungen)
- Rückkehr zur Nutzung von Oberflächenwasser
- langfristig Lösung: Bohrung tiefere Röhrenbrunnen (200 m)
- Betroffen 86.000 Kommunen, Kosten ca. 290 Mio US \$ (einschließlich Monitoring)



## SORAS-Verfahren SOlarRemvolArSenic



# Arsen, As

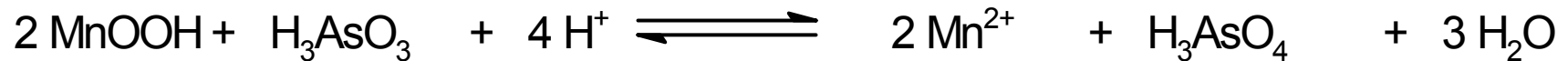
## Eliminierung von Arsen

► bei allen Verfahren **As(V) besser als As(III)** eliminierbar

→ **Voroxidation** mit  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ , FENTONS's Reagens ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe(II)}$ ) oder Ozon  
sehr schnelle Reaktion

→ Voroxidation mit  **$\text{KMnO}_4$**  bei  $\text{pH} > 7$

→ Voroxidation im Quarzsandfilter mit  **$\text{MnO}_2$** -Einlagerungen (0,3 – 0,7 mm)



# Arsen, As

## Eliminierung von Arsen

### 1) Fällung / Flockung mit Metallsalzen

- vorwiegend **Fe(III)-Salze**, weniger mit Al-Salzen
- besonders effektive As(V)-Eliminierung mit Eisen(III) bei pH = 5 ... 7  
→ **hohe Adsorptionskapazität** des frischgefällten  $\text{Fe(OH)}_3$   
Beladung bei pH = 6:  $q(\text{As}; \text{Fe als Fe(OH)}_3) = 0,1 \text{ mg/g}$

Beispiel:  $\beta_0(\text{As}) = 0,1 \text{ mg/l}$  bei Eisen(III)-Flockung

bei pH < 7,5 positive Flockenoberfläche –  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ : fast 100 % As-Elimination

bei pH = 7,5 – 8 : 97 – 99 % As-Elimination

bei pH = 8,4 – 8,5 (hohe  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gehalte) : ca. 88 % As-Elimination

# Arsen, As

---

## Eliminierung von Arsen

- 50 % As-Elimination bei **Enteisenung**, weitere 20 – 30 % bei Entmanganung
- bei hohen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalten verminderte As-Adsorption (**Konkurrenz**)
- Arsen-belastete Wasserwerksschlämme bei Filterrückspülung sind **Sondermüll**

# Arsen, As

---

## Eliminierung von Arsen

### 2) Fällung / Flockung mit Kalkhydrat

- **sehr gute Eliminationswirkung** für As(V)
- gleichzeitige As-Elimination bei der Enthärtung

Nachteil: - pH wird über 10,5 angehoben  
→ Säurezugabe bei Entcarbonisierung

### 3) Bodenpassage

- Uferfiltration, Infiltration, Langsamsandfiltration
- unter anoxischen Bedingungen durch Reduktion (As(V) → As(III)) entsteht schlechter eliminierbare arsenige Säure!!

Beispiel: Rhein,  $\beta(\text{As}) = 0,6 - 7,5 \mu\text{g/l}$  → As-Elimination 33 – 93 %

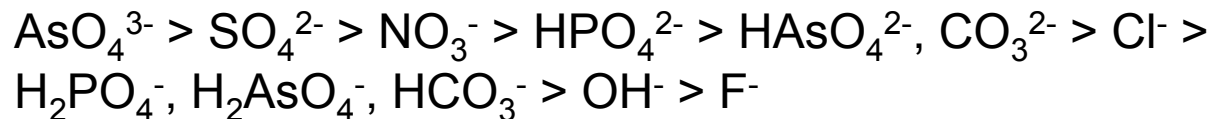
# Arsen, As

## Eliminierung von Arsen

### 4) Ionenaustausch

- mit **stark basischem Anionenaustauscher** in der Chloridform
- Anionenaustausch in mittleren pH-Bereich Arsenatanion → aber Konkurrenz durch andere Anionen → bleibt auf **Sonderfälle** beschränkt

- Selektivitätsreihe:



# Arsen, As

---

## Eliminierung von Arsen

### 5) Adsorption

- Adsorbentien: **Aktivtonerde** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), **granuliertes Eisenhydroxid** (GEH)  
Aktivkohle (nicht für As-Reduzierung geeignet)
- As(V)-Adsorptionskapazität für Aktivtonerde:  $q(\text{As}; \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,1 - 0,2 \text{ g/kg}$
- As(III) im pH-Bereich  $5,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$  nur vernachlässigbare Adsorptionskapazität
- bei pulverförmigem aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hohe Dosiermengen von  $> 200 \text{ mg Al}_2\text{O}_3/\text{L}$
- granuliertes Eisenhydroxid (GEH) besser zur As-Elimination geeignet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
→ hohe Adsorptionskapazität  $q(\text{As}; \text{TS FeOOH}) = 4 - 8 \text{ g/kg}$

### 6) Membranverfahren

- Einsatz von Nanofiltrationsmodulen:
  - \* 90– 95 %-ige As(V)-Elimination
- besonders geeignet für Einzelwasserversorgungsanlagen

# Zum Schluss: 3 × W (Was war wesentlich?)

---

## allgemein:

Definition Schwermetalle (Dichte, Konzentrationsbereich)

Begriffserklärung essentiell und nichtessentiell

Bioakkumulation (BCF, Biokonzentration/Biomagnifikation)

Sedimente als Schwermetallsenke

Schwermetallremobilisierung (4 Prozesse)

## Arsen

Auftreten (3 und 5-wertig), Toxizität (akut, chronisch), Chemie der wässrigen Lösung (Säure-Base-Rkt.), Möglichkeiten der Entfernung