

Wasseranalytik im Feld: Arsen, Quecksilber und Kupfer bestimmen



**Stephanie Kappes, Barbara Zumbrägel und
Uwe Loyall**

Schwermetalle wie Arsen und Quecksilber gelangen in vielen Regionen der Erde durch natürlichen Eintrag oder durch menschliche Aktivitäten ins Grundwasser. Die Grenzwerte, insbesondere für Arsen in Trinkwasser, werden vielerorts um ein Vielfaches überschritten. Das verlangt nach einer rigorosen Überwachung der Wasserqualität. Dieses Whitepaper befasst sich mit der Bestimmung von Arsen, Quecksilber und Kupfer im Feld – direkt am Ort der Probennahme.

Schwermetalle in Trinkwasser – ein globales Problem

Die Verschmutzung von Trinkwasser mit Schwermetallen ist ein globales Problem. Das stark mit Arsen belastete Brunnenwasser in Bangladesch ist ein besonders prominenter Fall, allerdings ist es bei weitem nicht der einzige: Einer Schätzung der WHO zufolge sollen weltweit über 200 Millionen Menschen Trinkwasser ausgesetzt sein, das über 10 µg/L Arsen enthält und damit den Richtwert der WHO überschreitet [1]. Zum Beispiel sind grosse Regionen der USA als Resultat geologischer Bedingungen von erhöhten Arsenkonzentrationen betroffen, darunter Staaten im Südwesten wie Nevada, aber auch Neuengland und der obere mittlere Westen [2]. Auch in der Schweiz werden in vereinzelt Orten Trinkwasserquellen genutzt, deren Arsengehalt über dem Richtwert der WHO liegt [3].

Die Folgen einer chronischen Arsenvergiftung sind genauso gravierend wie vielfältig. Hautläsionen und Hautkrebs sowie weitere Krebsarten, Störungen des Nervensystems, Herzinfarkte und Lungentuberkulose sind nur einige Beispiele.

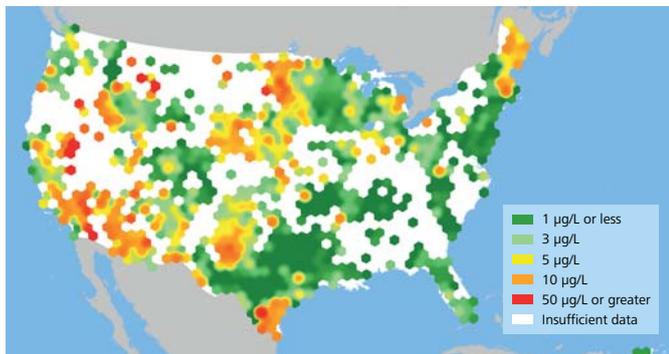


Abbildung 1. Verteilung von Arsen im Grundwasser der USA. Gezeigt ist das 75. Perzentil, jeweils innerhalb eines Radius von 50 km. Das heisst, dass die Konzentrationen der im Umkreis von 50 km untersuchten Proben in 75 % der Proben niedriger waren als der angegebene Wert – und in 25 % höher. Abbildung: U. S. Geological Survey

Wie Arsen ins Trinkwasser kommt

Die Belastung von Grundwasser mit Arsen ist zum grössten Teil auf natürliche Prozesse zurückzuführen. Zum Beispiel löst Flusswasser Arsen aus verwitterndem Gestein. Das Arsen lagert sich daraufhin in Sedimenten ab, bevorzugt in Flussdeltas. Sind die Sedimente in Kontakt mit Grundwasserleitern, wird das Grundwasser kontaminiert [4]. Das ist der Fall unter anderem am weltweit grössten Flussdelta, dem Gangesdelta in Bangladesch.

Doch auch menschliche Aktivitäten können erhöhte Arsenkonzentrationen in der Umwelt verursachen. Insbesondere im Bergbau und bei Mülldeponien kann Arsen durch belastete Abwässer und Sickerwasser ins Grundwasser gelangen. Bis heute gibt es dafür stets neue Beispiele, auch in entwickelten Ländern wie Deutschland und den USA [5, 6]. Hier ist darum eine Überwachung von Abfällen, einschliesslich der Abwässer, nötig. Ebenso müssen Behörden die Arsenkonzentrationen in natürlichen Gewässern, insbesondere in der Nähe solcher Anlagen befinden, regelmässig überprüfen.



Abbildung 2. Indische Mädchen tragen Brunnenwasser nach Hause. Der Bau von Brunnen hat in der Umgebung des Gangesdeltas zwar durch pathogenverseuchtes Oberflächenwasser verursachte Erkrankungen reduziert, doch eine grosse Zahl der Brunnen fördert stark arsenbelastetes Wasser. Die Folge sind chronische und akute Vergiftungen bei einem grossen Teil der Bevölkerung.

Arsenhaltige Holzschutzmittel

Problematisch ist in einigen Ländern auch die Verwendung von Kupfer-Chrom-Arsen (CCA) als Holzschutzmittel: Arsen gelangt etwa aus CCA-behandelten Strommasten, Weidezäunen und Weinpfählen ins Erdreich. Gerade Letztere können wegen der hohen Pfahldichte pro Hektar eine erhebliche Belastung des Bodens und Grundwassers verursachen [7]. Die Verwendung von CCA und CCA-behandeltem Holz ist in der EU seit 2004 bis auf wenige Ausnahmen untersagt; in den USA sowie Australien und Neuseeland bleibt sie jedoch in der Landwirtschaft gang und gäbe [8, 9].

Arsen ist nicht gleich Arsen

Arsen kommt in Wasser in zwei Oxidationsstufen vor: in Form des hochtoxischen Arsen(III) und in Form des weniger toxischen Arsen(V). Bei der Bestimmung von Arsen ist daher nicht nur die Gesamtkonzentration zu beachten; auch die Speziation des Arsens ist für die Bewertung der Wasserqualität von Interesse. Da Arsen(III) instabil ist und spontan zu Arsen(V) oxidiert, sollte As(III) möglichst vor Ort, direkt nach der Probenahme bestimmt werden.



Abbildung 3. Das Gangesdelta, gesehen aus dem Flugzeug. Mit einer Fläche ca. 140 km² ist es das grösste Flussdelta der Welt. Die arsenreichen Sedimente des Gangesdeltas sind der Ursprung der hohen Arsenkonzentrationen in Bangladeschs Grundwasser.

Quecksilber: Eintrag aus natürlichen und anthropogenen Quellen

Neben Arsen können auch weitere Schwermetalle, darunter Quecksilber, in Trink- und Oberflächenwässer gelangen und hier dem Menschen und der Umwelt schaden. Durch die Erdkruste und die Vegetation «atmet» unser Planet ständig grosse Mengen an Quecksilber in die Atmosphäre aus. Aber auch menschliche Aktivitäten spielen eine immer grössere Rolle beim Eintrag von Quecksilber in die Atmosphäre: Im 20. Jahrhundert betrug der anthropogene Anteil am atmosphärischen Quecksilber ca. 70 % – Tendenz steigend [10, 11]. Zum Beispiel gelangt bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe und bei der kleingewerblichen Goldgewinnung Quecksilber in die Umwelt. Problematisch sind auch einige industrielle Prozesse, insbesondere die Zementherstellung, die Metallraffination und die Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren zur Gewinnung von Chlor und Natronlauge. Zudem können wie beim Arsen Sickerwässer aus Deponien das Grundwasser mit Quecksilber verschmutzen [12]. In der Vergangenheit hat auch der Gebrauch von Quecksilber als kostengünstiges Fungizid im Ackerbau zu Vergiftungen beim Menschen geführt [13].

Ein Teil des freigesetzten Quecksilbers gelangt durch Niederschläge in Gewässer. Es reichert sich im Gewebe von Fischen und Krebstieren an und wird dadurch zur Gefahr für den Menschen: Durch den Verzehr kontaminierter Fisch gelangt Quecksilber in den menschlichen Körper. Wegen seiner Human- und Ökotoxizität ist die Bestimmung von Quecksilber in befischten und nicht befischten in Gewässern gleichermaßen ein Muss.



Abbildung 4. Auf Deponien wird Quecksilber aus Abfällen ausgelaugt und kann in Boden und Grundwasser sickern.



Abbildung 5. Quecksilber aus dem Wasser reichert sich im Gewebe von Fisch und Krustentieren an. Eine fischreiche Ernährung kann daher zu einer erhöhten Quecksilberexposition führen.

Metrohm Whitepaper



Abbildung 6. Der Portable VA Analyzer ermöglicht Messungen vor Ort und ermöglicht dadurch z. B. zuverlässige Speziationsanalysen von Arsen. Das Messgerät und das benötigte Zubehör passen in den dazugehörigen handlichen Transportkoffer.

Arsen, Quecksilber und Kupfer vor Ort bestimmen

Quecksilber, Kupfer, Gesamtarsen sowie die Konzentrationen von Arsen(III) und Arsen(V) können mit dem 946 Portable VA Analyzer vor Ort voltammetrisch bestimmt werden. Der tragbare Analyzer ist speziell für die Bestimmung von Spuren von Arsen, Quecksilber und Kupfer in Wasser ausgelegt und eignet sich dazu, die Einhaltung der entsprechenden WHO-Richtwerte zu überprüfen, wie Tabelle 1 zeigt.

Das Gerät einschliesslich dem für die Messung nötigen Zubehör und den Flaschen für die Reagenzien passt in einen handlichen Koffer. Daneben wird nur ein Laptop zur Steuerung benötigt. Messungen können dadurch ganz einfach noch am Ort der Probennahme vorgenommen werden, z. B. im Kofferraum des Autos. Das hat nicht nur den Vorteil, Ergebnisse schnell erhalten zu können, ohne die Proben zunächst in ein Labor transportieren zu müssen. Im Fall von Arsen ermöglicht die Messung vor Ort auch, eine zuverlässige Bestimmung der Oxidationszustände zu erhalten. Diese würde durch die Oxidation des sehr instabilen Arsen(III) verfälscht werden, müsste die Probe erst in ein Labor gebracht werden.

Tabelle 1. WHO-Richtwerte für Arsen, Quecksilber und Kupfer in Trinkwasser sowie die Nachweisgrenzen der drei Schwermetalle mit dem 946 Portable VA Analyzer

Analyt	WHO-Richtwert	Nachweisgrenze Portable VA Analyzer
Arsen	10 µg/L	1 µg/L
Quecksilber	6 µg/L	0.5 µg/L
Kupfer	2000 µg/L	0.5 µg/L

Die Messung

Die Bestimmung von Schwermetallen mit dem 946 Portable VA Analyzer ist schnell und bequem. Nach der Probenahme werden Probe und Elektrolyt in die Messzelle gefüllt. Dann wird die passende Methode ausgewählt und die Messung am Laptop gestartet, was das Bedienen des 946 Portable VA Analyzers besonders einfach macht. Bei Bedarf können einige Messparameter, wie das Probenvolumen oder das Volumen und die Anzahl der Standardadditionen, durch den Benutzer angepasst werden. Während der Messung fordert die Software den Benutzer an den richtigen Stellen zu den Standardadditionen auf, die manuell durch dafür bestimmte Öffnungen in der Messzelle pipettiert werden. Zu guter Letzt wertet die Software das Ergebnis selbstständig aus. PDF-Reports können manuell oder automatisch erstellt werden.

Für die Messung verwendet der 946 Portable VA Analyzer den einzigartigen Sensor scTRACE Gold. Dieser Sensor vereint die Gold-Mikrodraht-Arbeits Elektrode, mit den im Siebdruckverfahren hergestellten Referenz- und Hilfelektroden. Dies bringt einige Vorteile gegenüber anderen Elektroden mit sich: Die scTRACE Gold ist quasi wartungsfrei, kommt ohne langwierige Konditionierung aus und kann, wenn nötig, jederzeit einfach ausgetauscht werden.

Von der Probennahme zum Ergebnis in Minuten

Die Bestimmung von Schwermetallen in Wasser ist für die Umweltanalytik weltweit ein wichtiges Thema. Mit dem 946 Portable VA Analyzer von Metrohm lassen sich Gesamtarsen und die Arsenspeziation sowie Quecksilber und Kupfer noch am Ort der Probennahme durch Voltammetrie bestimmen. Die Messung im Feld erlaubt einerseits eine schnellere Datenerfassung; andererseits verhindert sie, dass Ergebnisse durch chemische Veränderungen verfälscht werden, die nach der Probennahme auftreten, z. B. die Oxidation von Arsen(III) zu Arsen(V). Software und Zubehör, insbesondere der wartungsfreie Sensor scTRACE Gold, sind für eine besonders einfache Handhabung ausgelegt. Dadurch erfüllt das kompakte System alle Anforderungen an Messungen im Feld.

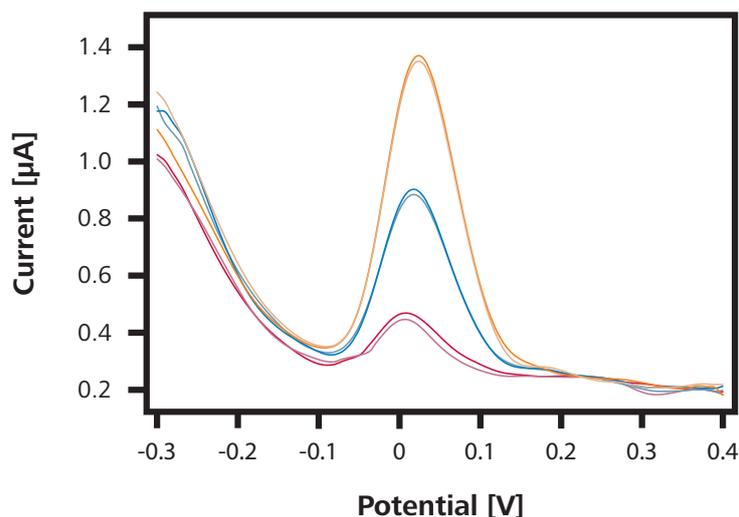


Abbildung 7. Strom-Spannungskurve einer Bestimmung von Arsen(III) in Mineralwasser mit dem 946 Portable VA Analyzer mit zwei Standardadditionen einer As(III)-Standardlösung.

Referenzen

- [1] Naujokas, M. F.; Anderson, B.; Ahsan, H.; Aposhian, H. V.; Graziano, J. H.; Thompson, C.; Suk, W. A. (2013) The Broad Scope of Health Effects from Chronic Arsenic Exposure: Update on a Worldwide Public Health Problem. *Environ. Health Perspect.* 121:295–302
- [2] Blum, D. (2014, October 30) A heart risk in drinking water. *Well Blog – The New York Times*. Retrieved from <https://well.blogs.nytimes.com>
- [3] Pfeifer, H. R.; Zobrist, J. (2002) Arsenic in drinking water – also a problem in Switzerland? *EAWAG news.* 53:15–17
- [4] Berg, M. (2002) Arsenic in drinking water – Vietnam, new focus of attention. *EAWAG news.* 53:12–14
- [5] Kümmel, G. (2010, March 2) Arsen im Sickerwasser entdeckt. *Main-Echo*. Retrieved from <http://www.main-echo.de/>
- [6] Reilly, A. (2017, March 23) Judge rules violated Clean Water Act with arsenic leak. *E&E News*. Retrieved from <https://www.eenews.net>
- [7] Robinson, B.; Greven, M.; Green, S.; Sivakumaran, S.; Davidson, P.; Clothier, B. (2006) Leaching of copper, chromium and arsenic from treated vineyard posts in Marlborough, New Zealand. *Sci. Total Environ.* 364:113–123
- [8] Overview of Wood Preservative Chemicals. US EPA <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/overview-wood-preservative-chemicals> (accessed June 26, 2017)
- [9] McPhee, E. (2017, March 13) Vineyard posts a 'charcoal' grey area as council considers stockpile log. *The Marlborough Express*. Retrieved from <https://www.stuff.co.nz>
- [10] Schuster, P. F.; Krabbenhoft, D. P.; Naftz, D. L.; Cecil, L. D.; Olson, M. L.; Dewild, J. F.; Susong, D. D.; Green, J. R.; Abbott, M. L. (2002) Atmospheric Mercury Deposition during the Last 270 Years: A Glacial Ice Core Record of Natural and Anthropogenic Sources. *Environ. Sci. Technol.* 36(11):2303–2310
- [11] Kang, S.; Huang, J.; Wang, F.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, C.; Wang, L.; Chen, P.; Sharma, C. M.; Li, Q.; Sillanpää, M.; Hou, J.; Xu, B.; Guo, J. (2016) Atmospheric Mercury Depositional Chronology Reconstructed from Lake Sediments and Ice Core in the Himalayas and Tibetan Plateau. *Environ. Sci. Technol.* 50(6):2859–2869
- [12] Sahli, M. (2016, February 26) Lonza muss bei Deponie-Schutz über die Bücher. *Schweizer Radio und Fernsehen*. Retrieved from <https://www.srf.ch>
- [13] *Factsheet Quecksilber Juli 2012*; Bundesamt für Gesundheit BAG: Bern, Switzerland, 2012.