

Alina PRUSS, Joanna JEŻ-WALKOWIAK, Marek M. SOZAŃSKI

Instytut Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska

OBYCNOŚĆ ARSENU W UJMOWANYCH DO CELÓW WODOCIĄGOWYCH WODACH POLSKI ORAZ TECHNOLOGICZNE MOŻLIWOSCI JEGO ELIMINACJI

ARSENIC IN INTAKE WATER AT POLAND AND POSSIBILITIES OF ITS REMOVAL

The Arsenic contamination in natural water could be a problem. The concentration of As in water depends on natural processes such as weathering of arsenic-rich geological forms, biological activity as well as anthropogenic activities such as mining activity. Arsenic can be present in natural water both in organic and inorganic forms. Inorganic arsenic species (arsenite As (III) and arsenate As (V)) are the major species in natural water. Arsenite, is the dominant form in reducing environments, whereas, arsenate is the dominant form in oxidizing conditions. High concentration of inorganic arsenic in drinking water is not acceptable. Negative impact on human health was proved by International Agency for Research on Cancer. Normal contents of arsenic in natural water oscillate from 0,1 to 0,2 $\mu\text{g/l}$. In some parts of Poland (especially southern Poland), concentration of arsenic in the groundwater is higher (12 $\mu\text{g/l}$). Arsenic is toxic that it is necessary to remove from water. Arsenic removal from water may occur through the precipitation with iron or aluminum salts, adsorption on iron hydroxide or granular activated alumina, reverse osmosis and ion exchange. Some of these techniques can reach well As removal yields. In this paper authors will present places in Poland where the concentration of arsenic in groundwater is high and will present potential water treatment technology possibilities of arsenic removal from groundwater in Polish condition.

1. Wprowadzenie

Arsen jest jednym z najbardziej niebezpiecznych, a jednocześnie powszechnie występującym w skorupie ziemskiej metaloidem. Jest on używany do produkcji laserów, półprzewodników, szkła, barwników i chemicznych środków bojowych. Związki arsenu znalazły również powszechne zastosowanie w rolnictwie i leśnictwie (pestycydy – arsenian ołowiu i wapnia). Ponadto arsen używany jest jako środek konserwujący drewno.

Stężenie arsenu w wodach naturalnych waha się w przedziale 0,1-0,2 µg/l. Jednak w wielu regionach świata, w tym i Polsce, koncentracja arsenu znacznie przewyższa te wartości i może wynosić nawet 12 µg/l. Technicznie możliwe jest obniżenie koncentracji arsenu w wodach zanieczyszczonych do poziomu 5 µg/l jednak wymaga to optymalizacji i kontroli metody uzdatniania wody [Pruss i inni, 2009]. Poddanie zanieczyszczonej wody procesowi koagulacji powoduje spadek koncentracji arsenu co najwyżej do 10 µg/l, a więc do wartości akceptowalnej przez Światową Organizację Zdrowia, jako nieszkodliwą dla organizmów żywych. Wartość ta została zaimplementowana do obowiązującego w Polsce Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 roku [Dz. U. nr 61 poz. 417].

Arsen występuje na ośmiu stopniach utleniania. Najbardziej powszechnymi, a zarazem najmniejbezpiecznymi formami arsenu w wodzie są arsen (V) oraz arsen (III). Przyjmuje się, że trójwartościowa forma arsenu jest bardziej toksyczna od arsenu pięciowartościowego. Główną drogą przenikania tego metalu do organizmów ludzkich jest spożywanie skażonego pożywienia i wody. Wchłanianie arsenu z przewodu pokarmowego zależy głównie od rozpuszczalności w wodzie i może sięgać nawet 95 %. Metal ten kumuluje się w tkankach bogatych w kreatynę tj. nabłonek przewodu pokarmowego, włosy, skóra, paznokcie. Nieorganiczne formy arsenu zostały sklasyfikowane przez Światową Organizację Badań nad Rakiem (IARC) do 1-wszej grupy toksyczności, a więc jako substancje rakotwórcze, dlatego też ważne jest przestrzeganie wymagań stawianych przez Światową Organizację Zdrowia dotyczących maksymalnego dopuszczalnego stężenia arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia [WHO, 2006; Seńczuk W., 2002].

W warunkach naturalnych następuje redukcja arsenu (V) do arsenu (III), a ponieważ obie te formy są toksyczne, niezbędna jest ich eliminacja z wody. Istnieje wiele metod usuwania arsenu z wody, chociażby adsorpcja, wymiana jonowa, czy odwrócona osmoza, jednak najpopularniejszą metodą jest koagulacja. Udowodniono, że hematyty, tlenki żelazowe i węglany są dobrymi adsorbentami usuwającymi arsen z wody [Farquar i inni., 2002; Redman i inni., 2002, Anielak i inni, 2007].

2. Występowanie arsenu w ujmowanych do celów wodociągowych wodach Polski

Arsen występuje w środowisku naturalnym w minerałach i w takiej formie nie jest toksyczny dla żadnych żywych organizmów. Pod wpływem czynników fizyczno – chemicznych, wietrzenia skał, działalności wody czy tlenu może być powoli uwalniany do wód powierzchniowych i podziemnych w formie rozpuszczonej. Bardzo często w środowisku, w którym występują złoża arsenu żyją mikroorganizmy, które potrafią około stukrotnie szybciej przeprowadzić transformacje chemiczne arsenu do form toksycznych. Właśnie te bakterie powodują uwalnianie arsenu do wód [Drewniak i inni, 2008]. W Polsce największe złoża arsenu znajdują się w **Złotym Stoku w Kotlinie Kłodzkiej**.

Zlokalizowana jest tam kopalnia złota, która została w latach sześćdziesiątych zamknięta. Woda spływająca z gór powoli zalewała korytarze kopalni. Obecnie, na ponad 300 km podziemnych korytarzy, które tworzyły kopalnię 200 km zostało zalanych wodą. W jedynej sztolni, która jest dostępna na ścianach zaczęły się rozwijać mikroorganizmy, które przyczyniają się do uwalniania arsenu i skażenia tym metaloidem wód gruntowych i powierzchniowych [Drewniak i inni 2008, 2009]

Na rysunkach nr 1 i 2 przedstawiono opracowane przez Zakład Higieny Komunalnej Instytutu Zdrowia Publicznego – PZH na potrzeby projektu COST Akcja 637 [COST ACTION 637] obszary na terenie Polski charakteryzujące się podwyższoną zawartością arsenu w ujmowanych wodach podziemnych (rys.1) oraz powierzchniowych (rys.2). Mapy zostały opracowane na podstawie danych z 2007 roku.



Rys. 1. Podwyższone stężenia arsenu w ujmowanych wodach podziemnych w Polsce (dane z 2007 roku)

Fig. 1. Increase concentration of arsenic in groundwater in Poland (data from 2007 year).

W Polsce w ujmowanych do celów pitnych wodach podziemnych odnotowano podwyższone stężenie arsenu jedynie w województwach lubelskim oraz dolnośląskim (rys.1). Przekroczenia odnotowano w dwóch gminach **województwa lubelskiego** (gminy Garbów i Konopnica) oraz jednej gminie **województwa dolnośląskiego** powiatu wrocławskiego (gmina Święta Katarzyna).

Średnia zawartość arsenu w ujmowanych wodach podziemnych wynosiła odpowiednio 26,6 $\mu\text{g/l}$ na ujęciu wody w gminie Garbów oraz 9 $\mu\text{g/l}$ na ujęciu wody w gminie Konopnica.

Natomiast w ujmowanych do celów pitnych w Polsce wodach powierzchniowych niewielkie stężenia arsenu (średnio 5,2 $\mu\text{g/l}$) odnotowano tylko w **województwie dolnośląskim**, gmina Święta Katarzyna (rys. 2).



Rys. 2. Podwyższone stężenia arsenu w ujmowanych wodach powierzchniowych w Polsce (dane z 2007 roku).

Fig. 2. Increase concentration of arsenic in surface water in Poland (data from 2007 year).

3. Metody usuwania arsenu z wody

Metody usuwania arsenu z wody można podzielić na metody konwencjonalne, powszechnie stosowane w technologii uzdatniania wody, w których arsen jest usuwany wraz z innymi zanieczyszczeniami oraz metody selektywne, bazujące głównie na sorpcji tylko arsenu. Przy wysokiej zawartości arsenu w wodzie ujmowanej często zachodzi konieczność zastosowania kilku metod uzdatniania.

Do metod konwencjonalnych można zaliczyć: koagulację, strącanie wapnem, wymianę jonową, procesy membranowe oraz utlenianie żelaza i manganu. Natomiast do metod sorpcyjnych zaliczamy sorpcję na aktywnym tlenku glinu oraz sorpcję na innych materiałach naturalnych i syntetycznych. Poniżej krótko scharakteryzowano potencjalne możliwości technologiczne usuwania arsenu z wody w Polsce.

W wyniku procesu **klasycznej koagulacji objętościowej** połączonej z procesem sedymentacji i filtracji związki arsenu (III) usuwane są w 20-90 %, natomiast związki arsenu (V) w 60 – 100 %. [A. Piech, 2004]. Jako koagulanty stosowane są najczęściej sole glinu i żelaza (siarczan glinu, chlorek żelaza, siarczan żelaza). Po ich dodaniu do uzdatnianej wody powstają kłaczkowate wodorotlenki glinu lub żelaza, na których adsorbowane są związki arsenu. Ponadto podczas koagulacji solami żelaza tworzą się nierozpuszczalne w wodzie związki żelaza i arsenu [Sobesto i Stover, 1998; Harper i Kingham, 1992]. W wyniku procesu koagulacji łatwiej usuwane z wody są związki arsenu (V). Lepsze efekty zaobserwowano podczas stosowania koagulantów żelazowych [A. Piech, 2004]. W przypadku wód podziemnych, w których arsen występuje zazwyczaj w postaci As (III) korzystnym wydaje się poprzedzenie procesu koagulacji wstępnym utlenieniem. Ważny jest właściwy wybór utleniacza, który umożliwi pełne utlenienie arsenu (III) do arsenu (V) i równocześnie nie spowoduje powstawania szkodliwych produktów ubocznych [Kim i Nriagu, 2000]. Wadami stosowania procesu koagulacji do usuwania arsenu z wody są: wysokie koszty, zmienna skuteczność oraz duże problemy z utylizacją osadów [EPA, 2000a]

Podczas **strącania wapnem** dodanie do oczyszczanej wody wapna powoduje wytrącanie z wody trudno rozpuszczalnych związków CaCO_3 oraz $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Powstałe kłaczkowate spełniają rolę sorbentów i czynników współstrącających tworząc aglomeraty z usuwanymi z wody zanieczyszczeniami. Lepsze efekty uzyskuje się przy usuwaniu arsenu As (V). Testy laboratoryjne zmiękczenia wody o twardości 300 mg CaCO_3/l i początkowej zawartości arsenu (V) 400 $\mu\text{g}/\text{l}$ oraz As (III) 400 $\mu\text{g}/\text{l}$ pozwoliły stwierdzić, że przy $\text{pH} \geq 10,5$ następuje usunięcie As (V) prawie w 100 %, natomiast As (III) tylko w 20 %. Najlepsze efekty usuwania As (III) uzyskuje się przy $\text{pH} \geq 11$, kiedy As (III) ulega częściowej dysocjacji tworząc jony jednowymiarowe, reagujące z dodatnio naładowanymi flokułami wodorotlenku magnezowego [A. Piech, 2004].

Można do wody dodawać wapno z magnezem. Nawet śladowe ilości wodorotlenku magnezu wpływają korzystnie, zwiększając skuteczność usuwania arsenu [McNeill i Edwards, 1995; Dutta i Chaudhuri, 1991].

Proces **wymiany jonowej** jest skuteczny w przypadku występowania w wodzie związków arsenu w postaci jonowej. Ponieważ przy $\text{pH} < 9$ As (III) występuje w postaci niezdisocjowanej (H_3AsO_3) nie jest możliwe jego usunięcie w procesie wymiany jonowej. Arsen (III) należy najpierw utlenić do As (V) i dopiero poddać procesowi wymiany jonowej. Skuteczność usuwania arsenu zmniejsza zawartość substancji rozpuszczonych powyżej 500 mg/dm³ oraz stężenie siarczanów powyżej 25 mg SO_4^{2-} . Po wyczerpaniu zdolności jonowymiennej żywicy regeneruje się 5 % roztworem NaCl.

Procesy membranowe, w szczególności odwrócona osmoza i nanofiltracja, ze względu na stosunkowo dużą masę cząsteczkową związków arsenu, wykazują dużą skuteczność ich eliminacji z wody [Brandhuber i Amy, 1998]. Nowoczesne materiały membran umożliwiają usuwanie arsenu z wody niezależnie od pH i innych zanieczyszczeń obecnych w wodzie [Waypa i in., 1997; Vrijenhoek i Waypa, 2000; Urale i in., 1998]. Membrany mikrofiltracyjne o średnicy porów 0,22 μm , które były wykorzystywane do doczyszczania wody po procesie koagulacji solami żelaza zapewniły usunięcie około 60 $\mu\text{g}/\text{l}$ arsenu [Han i in., 2002]. Niestety woda po uzdatnieniu jest bardziej korozyjna i następuje utrata około 25 % wody (zateżony koncentrat) [EPA, 2000a].

Proces **utleniania żelaza i manganu** pod względem chemicznym jest taki sam jak proces koagulacji solami żelaza. Utlenianie Fe (II) do Fe(III) oraz Mn(II) do Mn (IV) ma na celu przekształcenie rozpuszczonych form tych metali w nierozpuszczalne w wodzie ich wodorotlenki. Najczęściej reakcja utleniania zachodzi w wyniku procesu napowietrzania lub poprzez dodanie do wody utleniacza np. chloru. W związku z tym, w przypadku zanieczyszczenia wody Fe, Mn i As w trakcie odżelaziania i odmanganiania wody następuje również usunięcie arsenu. Obniżenie zawartości w wodzie arsenu następuje w wyniku współstrącania i adsorpcji na powstających nierozpuszczalnych w wodzie wodorotlenkach Fe (III) i Mn (IV). Efektywność usuwania arsenu podczas odżelaziania wynosi około 95 %. Procesy odżelaziania/odmanganiania wody zanieczyszczonej żelazem w stężeniu powyżej 1,0 mg Fe/l umożliwiają zmniejszenie stężenia arsenu (V) do wartości poniżej 5 µg/l [Kociółek-Balaweider, Ociński, 2006].

Według opracowania Environmental Protection Agency [EPA 815-R-00-028] usuwanie arsenu podczas strącania żelaza jest dość efektywne. Przykładowo podczas usunięcia 2 mg/l żelaza usunięto 92, 5 % As (V), którego początkowa koncentracja w wodzie wynosiła 10 µg/l. Natomiast usunięcie 1 mg/l żelaza spowodowało usunięcie 83 % dopływającego As (V) o stężeniu 22 µg/l As (V). Badania terenowe prowadzone na stacjach uzdatniania wody potwierdziły możliwość usuwania arsenu wspólnie z żelazem, ale metoda ta jest mniej efektywna niż sorpcja na tlenkach aluminium czy wymiana jonowa. Porównując usuwanie arsenu podczas strącania żelaza i manganu, usuwanie arsenu podczas strącania manganu jest mniej efektywne. Strącenie 3 mg/l manganu umożliwiło usunięcie tylko 69 % dopływającego As (V), którego stężenie wynosiło 12,5 µg/l As (V). Wydaje się, że proces usuwania arsenu podczas filtracji może być efektywną technologią eliminacji arsenu z wody. Potwierdziły to badania wykorzystujące złożo zielonego piasku (greensand), na podstawie których, wykazano korelację pomiędzy stężeniem żelaza (II) a efektywnością usuwania arsenu. Efektywność eliminacji arsenu wzrosła z 41 % do powyżej 80 % w przypadku zwiększenia stosunku Fe/As z 0 do 20 (przy zawartości As (III) wynoszącym 200 µg/l). Efektywność usuwania arsenu na tym złożu była również uzależniona od jakości wody dopływającej. Między innymi wykazano, że obecność siarczanów nie przeszkadza w sorpcji arsenu na kłaczkach wodorotlenku żelaza (III) [McNeill, Edwards, 1995].

Badania laboratoryjne procesu adsorpcji arsenu prowadzone na Politechnice Poznańskiej wykazały dobrą pojemność sorpcyjną złoża chalcedonitowego naturalnego z podwyższoną zawartością żelaza. Złożo to do badań było poddane aktywacji pod wpływem różnych temperatur. Wysoka temperatura powodowała zmianę struktury związków żelaza będących składnikiem złoża. Najlepsze efekty sorpcji zaobserwowano dla złoża chalcedonitowego zawierającego żelazo i poddanego aktywacji w temperaturze 300 °C [Jeż-Walkowiak i inni, 2008].

Podsumowanie

W Polsce głównymi zanieczyszczeniami wód podziemnych są związki żelaza i manganu. W niektórych regionach kraju, szczególnie w województwach **podkarpackim i dolnośląskim** odnotowano również podwyższoną zawartość arsenu.

Z uwagi na fakt, że na większości stacji uzdatniania wód podziemnych w Polsce technologia uzdatniania tych wód opiera się na procesach napowietrzania, filtracji pospiesznej i dezynfekcji, obecny w wodzie arsen jest usuwany w trakcie odżelaziania i odmanganiania. Obniżenie zawartości w wodzie arsenu następuje wówczas w wyniku współstrącania i adsorpcji na powstających nierozpuszczalnych w wodzie wodorotlenkach Fe (III) i Mn (IV).

Podziękowania

Autorzy chcieliby podziękować pracownikom Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego - Państwowego Zakładu Higieny (NIZP-PZH) oraz AGH z Krakowa (koordynatorowi COST akcja 637 w Polsce) za udostępnienie wyników monitoringu jakości wód podziemnych i powierzchniowych w Polsce.

Bibliografia

- [1] Anielak A., Świdarska-Dąbrowska R., Majewski A., 2007, Removal of arsenic from underground waters on modified clinoptilolite // Environmental engineering: proceedings of the second national congress of environmental engineering, Lublin, Poland, / ed by. Lucjan Pawłowski, Marzenna Dudzińska and Artur Pawłowski. – London : Taylor & Francis Group, pp. 221-225
- [2] Chowdhury U.K. et a., 2000: Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India: Environmental Health Perspectives, 108, pp. 393-397
- [3] COST ACTION 637: METEAU - Metals and Related Substances in Drinking Water, <http://www.meteau.org>.
- [4] Drewniak L., et al., Bacteria, hypertolerant to arsenic In the rock sof an ancien gold mine, and their potential role in dissemination of arsenic pollution, Environ. Pollut. (2008), doi:10.1016/j.envpol.2008.04.019
- [5] Drewniak L., Matlakowska R. and Sklodowska A., 2009; Microbial impast on arsenic mobilization in Zloty Stok gold mine, Advanced Materiale Research Vols. 71-73 pp 121-124
- [6] Drewniak L., Matlakowska R., Sklodowska A., Arsenite and Arsenate Metabolizm of Sinorhizobium sp. M14 Living in the Extreme Environment of the Zloty Stok Gold Mine, Geomicrobiology Journal, 25:363-370, 2008
- [7] DWD, 98, Council directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal L 330, 05/12/1998 p. 0032 – 0054*

- [8] EPA 815-R-00-028, December 2000, Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water www.epa.gov/sasewater
- [9] Farquar M.L., Charnock J.M., Livens F.R., Vaughan D.J., 2002. Mechanisms of Arsenic Uptake from Aqueous solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Mackinawite, and Pyrite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environmental Science Technology* 36 (8), 1757-1762
- [10] Han B., Runnells T., Zimbron J., Wickramasinghe R., 2002, Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, Vol. 145, pp. 293-298
- [11] Harper T.R., Kingham N.W. , 1992, Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods. *Water Environment Research*, vol 64, pp. 200 -203
- [12] Jeż-Walkowiak J., Pruss A., Puk Ewelina, Sozański M.M., Weber Łukasz: Research on arsenic sorption on selected filtration materials. 2nd International conference "Metals and Related Substances in Drinking Water" (METEAU) Cost Action 637, Lisbon, Portugal, October 29-31, 2008
- [13] Kenneth W. Moore, Peter M. Huck, Steve Siverns, 2008, Arsenic removal using oxidative media and nanofiltration, *Journal AWWA*, December 2008, Vol 100, nr 12. pp 74-83
- [14] Kim M.J., Nriagu J, 2000, Oxidation of arsenate in groundwater using ozone and oxygen. *The Science of the Total Environment*, vol. 247, pp. 71-79
- [15] Kociołek-Balaweider E., Ociński D.: Przegląd metod usuwania arsenu z wód. *Przemysł Chemiczny*, rok 2006, T.85, nr 1, s.19-26
- [16] McNeill L.S., Edwards M., 1995, Soluble arsenic removal at water treatment plants. *Journal AWWA*, No 4, pp.105-113
- [17] Piech Adam: Występowanie i usuwanie związków arsenu z wód ujmowanych do celów pitnych. Rozprawa doktorska., Politechnika Poznańska, wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, 2004, promotor: prof. dr hab. inż. M.Granops
- [18] Pruss, J. Jeż-Walkowiak, M.M. Sozański: Arsenic in groundwater at Poland and possibilities of its removal. Cost Action 637, 3rd International Conference, Ioannina, Greece, 21-23 October 2009,
- [19] Rahman M.M., Sengupta M.K. et al., 2005; The magnitude of arsenic contamination in groundwater and its health effects to the inhabitants of the Jalangi-one of the 85 arsenic affected blocks in West Bengal, India, *Science of the Total Environment* 338, pp. 189-200
- [20] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U.* 2007 r. nr 61 poz. 417.
- [21] Seńczuk W. Toksykologia. Wydawnictwo lekarskie PZWL, Warszawa 2002 r.
- [22] Sobesto J., Stover T. Arsenic removal from potable water by means of flocculation filtration. International conference "Municipal and rural water supply and water quality", Poland, Poznań 1998 r.

- [23] Sun G., 2004: Arsenic contamination and arsenicosis In China, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198, PP. 272-282
- [24] Świątczak J., Skotak K., Bratkowski J., Witczak S., Postawa A.: Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce. VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Poznań 2008 r.
- [25] Vrijenhoek, E.M., Waypa, J.J., 2000. Arsenic Removal From Drinking Water by a “Loose” Nanofiltration Membrane. *Desalination*, Vol. 130, pp. 265-277
- [26] Watanabe C., Kawata A. et al., 2004: Water intake In an Asian population living In arsenic-contaminated area, *toxicology and Applied Pharmacology*, 198, pp. 272-282
- [27] World Health Organization “Guidelines for drinking – water quality. First addendum to third edition.” 2006 r.
- [28] World Health Organization WHO, 2004, Guidelines for drinking water quality, 3rd edition, Geneva, 2004.
- [29] Yoshida T., Yamauchi H., SUN G.F., 2004; Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationship in review, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198, pp. 243-252

