

PROBLEMATIKA ARSENU V PITNÉ VODĚ V ČESKÉ REPUBLICĚ

**Ing. Ivana Pomykačová¹⁾, MUDr. František Kožíšek, CSc.^{1,2)},
Ing. Daniel Weyessa Gari, PhD.¹⁾, Ing. Vladimíra Němcová³⁾,
RNDr. Ludmila Nešpůrková, CSc.¹⁾**

¹⁾ Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10, ivana.pomykacova@szu.cz

²⁾ 3. lékařská fakulta UK, Ústav obecné hygieny, Ruská 87, 100 00 Praha 10

³⁾ Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Partyzánské nám. 7, 702 00 Ostrava

VLASTNOSTI A VÝSKYT V PROSTŘEDÍ, ZVLÁŠTĚ VE VODĚ

Arsen je všeobecně rozšířený prvek, který se v prostředí vyskytuje v organické i anorganické formě. V přírodě se vyskytuje zejména ve formě sulfidů a je častou součástí různých hornin a půd. Do vody se anorganický arsen dostává vymýváním z hornin, z odpadních vod a atmosférickou depozicí. Je běžnou součástí podzemních i povrchových vod. Má značnou schopnost kumulovat se v říčních sedimentech. Adsorpce a zpětná uvolňování arsenu ze sedimentů do kapalné fáze může být v některých případech určujícím faktorem jeho koncentrace v této fázi [1].

V dobře okysličených povrchových vodách bývá převážně v pětimocné formě, v podzemních vodách za anaerobních podmínek dochází k redukci na As^{III} . Oxidace na As^{V} při úpravě vody chlorací je velmi rychlá, v případě použití chloraminů se však zpomaluje. Obsah rozpuštěného arsenu může vzrůstat se zvýšením pH.

Koncentrace ve vodách se obecně pohybuje mezi 1-2 $\mu\text{g/l}$, v oblastech s přírodními zdroji však může být až 12 mg/l . Pokud se v ČR nachází arsen ve zdrojích pitných vod ve zvýšené koncentraci, jedná se v naprosté většině případů o přírodní (geologický) původ. K výjimkám patří např. obec Opočnice u Nymburka, kde byly podzemní vody (studny) znečištěny arsenem vlivem skládkování sklářských kalů, a proto zde musel být vybudován veřejný vodovod [2].

Mimořádná pozornost byla věnována odstranitelnosti arsenu při úpravě vody na vodu pitnou. Bylo prokázáno, že arsen se velmi značně sorbuje na hydratovaných oxidech Fe a Al. Přičemž As^{V} se zadržuje podstatně více než As^{III} . Podle očekávání leží optimum adsorpce As^{V} v kyselé oblasti pH, protože As^{V} se zde vyskytuje převážně jako anion a jeho adsorpce vyžaduje naopak kladně nabitý povrch hydratovaného oxidu. Menší adsorpce As^{III} může být způsobena tím, že je přítomen převážně v neiontové formě. Proto je výhodné převést předem všechny formy arsenu oxidací na As^{V} [1].

POUŽITÍ

Používání arsenu má klesající trend. Používal se nebo se ještě používá jako součást prostředků ke konzervaci dřeva proti houbám, barviv, léků, mýdel, do slitin, ve sklářství, k činění kůží a v zemědělství. Je obsažen ve výluzích z elektrárenských popílků, v některých důlních vodách a v odpadních vodách z prádel. Významným zdrojem uvolňování arsenu do ovzduší je spalování hnědého uhlí.

PŘÍJEM, CHOVÁNÍ V ORGANISMU

Hlavními zdroji dietární expozice arsenu jsou mořské produkty a maso. Denní příjem z pitné vody obecně nedosahuje 10 µg.

Rozpuštěný arsen v anorganické formě se po požití rychle vstřebává a je vyloučen z větší části až po detoxikaci v játrech s poločasem asi 4 dny, organicky vázaný je rychle a téměř beze změny vyloučen močí. Bohužel „detoxikace“ anorganického arsenu v sobě jako první krok zahrnuje metylaci a vznikající kyselina mono- a dimetylarсениčná jsou ještě toxičtější než anorganický arsen, takže se vlastně jedná o určitou „aktivaci“ toxické formy.

Stupeň absorpce arsenu u člověka při dermálním kontaktu není přesně známý, avšak experimentální studie potvrzují nízkou absorpci arsenu přes kůži při mytí a zevní vazbu arsenu ve vlasech a patrně i kůži.

TOXICITA, GENOTOXICITA A KARCINOGENITA

Anorganický arsen je toxičtější v trojmocné formě nežli v pětímocné. Akutní intoxikace byla zaznamenána po požívání studniční vody s obsahem arsenu 1,2 – 21 mg/l s projevy postižení zažívacího traktu, kůže a nervového systému.

Z oblastí, kde se k pití používá voda s vyšším obsahem arsenu, v řádu stovek µg/l, jsou známé příznaky chronické otravy, při které je typicky postižena kůže, cévy a periferní nervy a vznikají některé druhy nádorů. Za pravděpodobný se považuje také negativní účinek na kardiovaskulární systém a reprodukci. Zřetelné nekarcinogenní účinky chronického požívání arsenu byly detekovány při dávkách řádu 0,01 mg/kg/den a vyšších. Světová zdravotnická organizace (WHO) i Americká agentura pro životní prostředí (US EPA) shodně považují arsen za prokázaný lidský karcinogen. Protože ale dosud není zcela jasný mechanismus účinku arsenu při karcinogenezi, panuje nejistota ohledně účinku nízkých dávek arsenu. Zatím není možné rozhodnout, zda existuje nějaká zcela bezpečná dávka arsenu.

HYGIENICKÉ POŽADAVKY NA OBSAH ARSENU V PITNÉ VODĚ A JEHO VÝSKYT V ČR

V současné době platná vyhláška MZ č. 252/2004 Sb. [3] stanoví pro arsen v souladu s doporučením WHO i směrnici Rady č. 98/83/ES nejvyšší mezní hodnotu 10 µg/l.

Jako cíl, který zaručuje adekvátní stupeň ochrany zdraví, doporučuje US EPA u arsenu, stejně jako u ostatních látek podezřelých z karcinogenity, nulovou koncentraci v pitné vodě.

V letech 2005 až 2007 bylo v ČR na přítomnost arsenu analyzováno téměř šest tisíc vzorků pitné vody a do centrální databáze vloženo příslušné množství výsledků. Četnost nedodržení limitní hodnoty se pohybuje pod 1 %. Naprostá většina nálezů je pod mezí stanovení (téměř 80 %). Střední hodnota (průměr) nálezů se pohybuje okolo 1,2 µg/l. Nejvyšší nalezená hodnota (318,4 µg/l) je komentována níže. Jedná o údaje z veřejných vodovodů a veřejných studní, nikoliv ze soukromých (domovních) studní.

Ve sledovaném období byl šesti veřejným vodovodům na časově omezenou dobu orgánem ochrany veřejného zdraví určen mírnější hygienický limit (do výše 14 až 30 µg/l).

TECHNOLOGIE ÚPRAVY PITNÉ VODY K ODSTRANĚNÍ ARSENU

V České republice se k odstraňování arsenu z vody používá technologie sorpce na granulovaný hydroxid oxid železitý, která je selektivní a velmi účinná, schopná snížit obsah As pod hranici 10 µg/l.

Celkem je tato technologie u nás aplikována asi na 10 úpravárnách vody (většinou se jedná o malé úpravny zásobující obce o desítkách či stovkách obyvatel; největší zásobuje okolo 7 tisíc obyvatel).

Pro optimální využití technologie GEH doporučuje výrobce respektovat některé podmínky. Vhodné je zajistit předoxidaci As^{III} na As^{V} , neboť účinnost odstranění As^{V} je vyšší. Toho lze dosáhnout buď provzdušněním nebo předchlorací (oxidace As^{III} na As^{V} chlornanovým iontem probíhá relativně rychle). Výrobce sorbentu také uvádí vhodnost úpravy hodnoty pH upravované vody na 5,5 - 6,5, neboť při vyšších hodnotách pH rychle klesá kapacita sorbentu.

TESTOVÁNÍ ZAŘÍZENÍ NA ÚPRAVU VODY V DOMÁCNOSTI NA SCHOPNOST ODSTRANĚNÍ ČI UVOLNĚNÍ ARSENU

Podnětem k vlastní experimentální práci v oblasti úpravy vody byl neobvyklý nález vysokého obsahu arsenu v upravené vodě v jedné středočeské obci, jehož výsledek byl vložen do databáze IS PiVo. Na podzim 2007 byla provozovatelem zjištěna v upravené vodě hodnota 318,4 $\mu\text{g As/l}$. Poté, co bylo v laboratoři ověřeno, že se nejedná o chybu stanovení, bylo zahájeno pátrání po příčině. Provozovatel úpravny, na které je instalována technologie odstraňování arsenu, toto extrémní překročení limitu vysvětlit spotřebováním (vyčerpáním) filtrační náplně v kratším časovém horizontu, než bylo podle předchozího provozu plánováno. Protože však v surové vodě se arsen nachází v koncentraci do 100 $\mu\text{g/l}$, nabízelo se vysvětlení v podobě uvolnění již sorbovaného arsenu do upravené vody – což však bylo v rozporu s údajem výrobce, že technologie GEH je založena na nevratné chemisorpci odstraňovaného As.

Účel experimentu

Účelem experimentu bylo zjistit schopnost sorbentu GEH odstraňovat také jiné prvky než arsen, zjistit závislost účinnosti odstraňování arsenu na rychlosti průtoku a ověřit možnost de-sorpce arsenu ze sorbentu.

Testovací zařízení

K testování bylo použito zařízení („vodní filtr“) Dionela FAS4 od výrobce Aqua Aurea s.r.o. (na principu sorpčního materiálu GEH na bázi hydroxidu železa o zrnitosti 0,3 - 2,5 mm a granulovaného aktivního uhlí /GAU/). Objem a složení filtrační náplně u tohoto zařízení je následující: 0,15 l GAU, 0,9 l GEH, 0,15 l GAU. Podle jednoho zdroje je kapacita v závislosti na pH a obsahu fosfátů mezi 2 a 10 g As/kg GEH. Podle jiného zdroje činí tato kapacita dokonce 40g As /kg GEH. Ve filtru Dionela FAS4 je obsah GEH 0,9 litru, tj. cca 0,8 kg. Kapacita filtru tedy vychází mezi cca 1,6 a 32 g As. Odhad: pro 100 $\mu\text{g As/l}$ vstupní vody a spotřebě (průtoku) 10 l/den = 1000 mg As/den, za rok 356 mg As. Vezmeme-li tedy nejnižší udávanou kapacitu 1600 mg As, pak by byla kapacita náplně vyčerpána asi za 4,5 roku (pro obsah As ve vodě 100 $\mu\text{g/l}$).

Místo testování

Zařízení bylo instalováno ve středočeské obci Š. Obsah arsenu v distribuované vodě se pohyboval obvykle okolo 20 $\mu\text{g/l}$ a proto měl tento vodovod udělenou dočasnou výjimku. Bylo zajištěno pravidelné odpouštění vody (v pracovních dnech) po dobu nejméně 10 minut denně.

Odběr vzorků a metodika testování

První vzorky vody (pitná voda před vstupem do zařízení a na výstupu ze zařízení) byly odebrány ihned po instalaci zařízení a úvodním proplachem asi 5 minut. Druhé vzorky

byly odebrány po necelém měsíci provozu. Poslední vzorky, spolu s experimenty s rychlostí průtoku, byly odebrány po 3 měsících provozu. Zároveň byly na místě provedeny experimenty s různou rychlostí průtoku. Po demontáži zařízení byly závěrečné experimenty provedeny v laboratoři SZÚ.

Pokusy 1 a 2 se zařízením instalovaném na kohoutku v obci Š. s různými rychlostmi průtoku vody. Po nastavení požadovaného průtoku, bylo odebráno 0,5 l filtrované vody do plastové vzorkovnice, ze které bylo odlito 100 ml do PE vzorkovnice s kyselinou dusičnou, průtok zvýšen a ihned odebrán další vzorek. Značení vzorků A1-A7. V druhém pokusu byly po nastavení žádaného průtoku pro stabilizaci odtočeny cca 2-3 litry vody a teprve poté odebrán vzorek. Značení vzorků B1-B6. Koncentrace As ve vstupní vodě byla 24,4 µg/l.

Pokus 3 se zařízením v laboratoři s vodou o různé hodnotě pH. V obci Š. byla odebrána místní voda, se kterou byly pokusy prováděny. V laboratoři bylo odlito 100 ml do PE vzorkovnice (vzorek C1 - pH = 8,01). Narozdíl od instalace zařízení v Š., byly pokusy v laboratoři prováděny tak, že voda protékala zařízením jen gravitačně (nikoliv tlakově) s poměrně pomalou rychlostí průtoku (cca 0,35 l/min). Nejprve zařízením protékala voda bez úpravy pH (cca 5 l) a byl odebrán vzorek (C2). Postupně zařízením protékaly vzorky vody, u kterých bylo pomocí kyseliny sírové upraveno pH na nižší hodnoty (7,1 až 5,7). Vzorky byly odebrány vždy před a po průtoku zařízením. Značení vzorků C1-C8.

Pokus 4 v laboratoři (ověření desorpce As) s vyčerpanou patronou (filtrační náplň) zařízení Dionela FAS4 při různých hodnotách pH vody, upravovaných do kyselé oblasti. Patrona byla SZÚ dodána výrobcem, kterému byla vrácena uživatelem k recyklaci. Zařízení bylo asi po 2 roky používáno na úpravu vody ze soukromé studně na Říčansku s obsahem As okolo 200 µg/l; přesná spotřeba vody (průtok filtrem) není známa, ale mohlo to být více než 10 l/denně (5-ti členná domácnost). Důvodem k výměně patrony uživatelem byla skutečnost, že obsah As v upravené vodě se dostal na hranici limitu (10 µg/l; při vstupní hodnotě 210 µg/l). Po propláchnutí vodovodní vodou z pražského řadu byl odebrán vzorek bez úpravy pH (D1). Postupně byly filtrem gravitačně prolity vzorky vody o různých pH, (úprava pH pomocí kys. chlorovodíkové); vstupní voda měla pH = 7,6 a obsah arsenu okolo 0,6 µg/l. Vzorky se odebíraly pouze po průchodu filtrem. Značení vzorků D1-D5. Vzorek D6 byl odebrán po cca 60 hodinovém stání poslední vody ve filtru.

Pokus 5 v laboratoři s nevyčerpanou patronou Dionela FAS4 při různých hodnotách pH vody, upravovaných do alkalické oblasti. Po propláchnutí vodovodní vodou (pražská voda) byl odebrán vzorek bez úpravy pH (E1). Postupně byly filtrem prosáty vzorky vody o různých pH, (úprava pH pomocí roztoku hydroxidu sodného); vstupní voda měla pH = 7,2 a obsah arsenu 1,1 µg/l. Vzorky se odebíraly pouze po průchodu filtrem. Značení vzorků E1-E5. Vzorek E6 byl odebrán po cca 1 hodinovém stání poslední vody ve filtru (pH = 9,4).

Pokus 6 v laboratoři s vyčerpanou patronou Dionela FAS4 při různých hodnotách pH vody, upravovaných do alkalické oblasti. Po propláchnutí vodovodní vodou (pražská voda) byl odebrán vzorek bez úpravy pH (F1). Postupně byly filtrem prosáty vzorky o různých pH, (úprava pH pomocí roztoku NaOH); vstupní voda měla pH = 7,3 a obsah arsenu 1,1 µg/l. Vzorky se odebíraly pouze po průchodu filtrem. Značení vzorků F1-F5. Vzorek F6 byl odebrán po cca 3 hodinovém stání poslední vody ve filtru (pH = 9,2).

Tabulka 1a. Značení vzorků, rychlosti průtoku (l/min) a konc. As (µg/l)

	průtok	As		průtok	As
A1	0,43	0,41	B1	0,50	0,26
A2	1,07	0,24	B2	0,87	0,27
A3	1,56	0,31	B3	1,50	0,34
A4	1,83	0,75	B4	1,88	0,45
A5	2,75	0,50	B5	2,86	0,73
A6	3,94	0,71	B6	3,75	1,31
A7	3,85	0,79			

Tabulka 1b. Značení vzorků, hodnoty pH a koncentrace As (µg/l)

	pH	As		pH	As		pH	As		pH	As
C1	bez	27,0	D1	7,6	0,51	E0	7,2	1,1	F1	7,2	0,44
C2	bez	26,6	D2	7,0	0,40	E1	7,2	0,33	F2	7,9	0,41
C3	7,1	26,1	D3	6,5	0,37	E2	7,8	0,40	F3	8,3	0,44
C4	7,1	25,8	D4	6,0	0,36	E3	8,4	0,28;	F4	8,9	0,37
C5	6,4	0,28	D5	5,7	0,37	E4	8,9	0,10	F5	9,2	0,42
C6	6,4	0,21	D6	5,7	12,7	E5	9,4	0,11	F6	9,2	0,92
C7	5,7	0,22				E6	9,4	0,12			
C8	5,7	0,37									

DISKUSE

Účinnost zařízení (průtočný systém) při standardním průtoku cca 0,4 l/min byla více než 96% – viz tabulka níže. Rozdílné míry účinnosti (byť stále velmi vysoké a do značné míry ovlivněné nejistotou měření u nízkých koncentrací As v upravené vodě) mohly být vedle analytické chyby způsobeny buď různým průtokem nebo různou koncentrací As v neupravené vodě.

Tabulka 2. Účinnost zařízení na odstraňování arsenu

Den provozu	Obsah As ve vodě před filtrem [µg/l]	Obsah As ve vodě po průtoku filtrem [µg/l]
1.	17,9	0,60
24.	72,0	0,76
91.	26,1	0,34

Pokusy s rychlostí průtoku ukázaly, že účinnosti (záchytu As) při průtocích do 1,5 l/min jsou konstantní a na úrovni > 98%. Od průtoku 2 l/min začíná již účinnost klesat a v měřených hodnotách má křivka exponenciální průběh. U průtoku 3,75 l/min je již účinnost jen 95 % a obsah As v upravené vodě vzrostl asi čtyřnásobně; i když byla měřená hodnota stále hluboko pod limitní hodnotou As v pitné vodě (10 µg/l), při vyšší vstupní hodnotě As (v surové vodě) by se obsah As v upravené vodě mohl blížit limitu nebo jej i přesáhnout, zvláště pokud by se kapacita sorbentu blížila svému vyčerpání. Pokusy s vlivem pH upravované vody na účinnost záchytu As neukázaly v podstatě žádný vliv, resp. konzistentní vzor závislosti. Snad vlivem mimořádně pomalého průtoku cca 0,3 l/min (při gravitačním působení) byla účinnost ve všech případech velmi vysoká (> 98%). Dalším, výše zmíněným důvodem mohlo být i to, že se jednalo

o sorbent na samém počátku užívání. Podle některých údajů by tato sorpční hmota měla být účinná jen u pH méně než 7 (sám výrobce zařízení ale toto omezení neuvádí), což ale výsledky našeho pokusu nepotvrdily. To však mohlo být způsobeno přítomností aktivního uhlí, které má při pH voda vyšším než 7 schopnost sorbovat kovy v komplexech.

Pokusy na ověření desorpce As u vyčerpané náplně při různých hodnotách pH vody potvrzují částečně možnost desorpce. Zatímco při pomalém gravitačním průtoku pražské vodovodní vody (cca 0,375 l/min) o různých hodnotách pH nebyla žádná desorpce pozorována – naopak zřejmě došlo k mírné sorpci, protože hodnota As v pražské vodě se pohybuje okolo 0,6 µg/l (měřené hodnoty po průtoku patronou od 0,36 do 0,51 µg/l) – po 12 hodinové stagnaci vody v patroně došlo ke zvýšení obsahu As cca 20ti násobně (12,7 µg/l) a bylo pozorováno překročení limitní hodnoty. Zdá se tedy, že desorpce je spíše závislá na funkci času (doba kontaktu vody se sorpční náplní) než na hodnotě pH upravované vody. Nalezená extrémní hodnota arsenu ve vodovodu (přes 300 µg/l) mohla být tedy možná způsobena odběrem vzorku po delší době stagnace vody v tlakové nádobě s filtrační náplní GEH spíše než náhlou změnou pH vody (např. v důsledku chyby dávkování přípravku na úpravu pH). Druhou variantou by byla delší doba stagnace vody v samotném podloží, tedy odběr vzorku po nějaké době bez čerpání vody (?) – zkušenost ukazuje, že pokud není voda pravidelně čerpána, obsah některých látek ve vodě souvisejících s geologickým podloží se zvyšuje. Např. ve studni (vrtu), která nebyla využívána, byla zjištěna koncentrace As okolo 400 µg/l, zatímco během pravidelného odběru vody z tohoto zdroje poklesla koncentrace As na poloviční hodnoty [4].

ZÁVĚR

Arsen patří v současné době z hygienického hlediska k nejvíce obávaným anorganickým polutantům pitné vody vzhledem k jeho karcinogenitě a dalším toxickým účinkům. Zároveň patří k látkám, jejichž původ v pitné vodě není z větší části způsoben antropogenní činností, ale je dán geologickým podložím vodního zdroje (a hloubkou vrtu či studny). Také v České republice (ČR), vzhledem k rozmanité geologické struktuře, ve které mají své místo i arsenonosné horniny, je toto riziko v některých místech aktuální – zejména se jedná o oblasti středních, jihozápadních a západních Čech a dále o oblast Krkonoš a Orlických hor. Z pohledu celé ČR je riziko nedodržení hygienického limitu As v pitné vodě velmi nízké (méně než 1 % vzorků), ale v postižených lokalitách se může jednat o významnou expozici z pitné vody.

Z technologického hlediska dnes existuje spolehlivá metoda snižování obsahu As ve vodě pomocí sorpce na granulovaný hydroxid oxid železitý, nicméně je nutné dbát na pravidelnou výměnu sorbentu, na dodržování odpovídající rychlosti průtoku (která by neměla být vyšší než dvojnásobek objemu sorbentu – vyjádřeno v litrech/min) a na zábraně delší doby stagnace vody ve filtračním loži.

Literatura

1. Pitter P. Hydrochemie. 3. vydání, Vydavatelství VŠCHT, Praha 2009.
2. http://www.env.cz/CD_kraje03/02_stred.htm.
3. Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění vyhlášek č. 187/2005 Sb. a č. 293/2006 Sb.
4. Daříčková A. (Aqua-aurea s.r.o.), osobní sdělení, 8.12.2009.