



## **Źródła oraz metody badań związków arsenu w próbkach środowiskowych**

*Olimpia Burzyńska, Izabela Siebielska  
Politechnika Koszalińska*

### **1. Wstęp**

Arsen zajmuje 20 miejsce pod względem rozpowszechnienia wśród wszystkich pierwiastków w skorupie ziemskiej [7]. Elementarny arsen ma kolor stalowo-szary [15]. W połączeniu z innymi pierwiastkami (np. żelazem, siarką, niklem, miedzią, ołowiem, kobaltem) tworzy ponad 200 różnych minerałów. Najczęściej występuje w postaci: arsenopiryty, lelingitu, orpimentu i realgaru [7, 10, 12].

W celach przemysłowych wykorzystuje się głównie tlenek arsenu III, który powstaje jako produkt uboczny przy wytopie rud miedzi, ołowiu, niklu i złota [11]. Arsen i jego związki mają szerokie zastosowanie w przemyśle. Przez długi czas powszechnie używano go do produkcji pestycydów, jednakże ze względu na toksyczność, w latach 1980–1990 USEPA stopniowo wycofywała pestycydy arsenowe z zastosowań rolniczych. Obecnie wykorzystuje się związki arsenu jako impregnaty do drewna, w garbarstwie, w produkcji szkła oraz w przemyśle metalurgicznym. Domieszki arsenu poprawiają właściwości antykorozyjne innych metali. Mają one szczególne znaczenie w produkcji baterii, części samochodowych, półprzewodników i diod świecących. Fenylove pochodne arsenu stosuje się jako dodatki do pasz dla drobiu i trzody chlewnej. Od starożytności do drugiej połowy XX wykorzystywano arsen również jako środek do produkcji leków. Potwierdzone działanie rakotwórcze związków arsenowych przyczyniło się do wycofania ich z farmakologii [7, 11, 14, 15, 22].

Arsen w wysokim stężeniu jest silnie toksyczny. Symptomy ostrego zatrucia pojawiają się ok. 30 minut po spożyciu i są bardzo zróżnicowane w zależności od postaci arsenu, jego ilości oraz drogi wnikania do organizmu. Do najczęstszych skutków zatrucia arsenem należą: uszkodzenie żołądka i jelit (nudności, wymioty, biegunka), skurcze mięśni, obrzęki, zaburzenia czynności serca, zmiany skórne (na dłonie i stopy). Długotrwałe narażenie na kontakt z arsenem lub spożycie go w większej ilości może powodować poważne szkody w układzie pokarmowym, oddechowym i krwionośnym oraz prowadzić do nowotworów skóry, płuc, wątroby i nerek. Arsen jest jedną z substancji, której działanie rakotwórcze zostało potwierdzone naukowo [7, 11, 15, 22].

Największe zagrożenie skażeniem organizmów ludzkich arsenem występuje w Meksyku, Indiach, Bangladeszu, Chinach, Tajlandii, Wietnamie, Laosie, USA i Kanadzie, ze względu na dużą zawartość arsenu w minerałach i osadach. W Europie zagrożenie dotyczy terenów położonych w sąsiedztwie kopalń i hut [4, 7, 9, 15, 22].

## **2. Źródła arsenu**

### **2.1. Naturalne źródła arsenu**

Arsen powszechnie występuje w skorupie ziemskiej (0,00018%). Do naturalnych źródeł arsenu w przyrodzie zalicza się erupcje wulkanów (ok. 17000 ton rocznie) oraz wietrzenia i ługowania skał osadowych i magmowych. Związki arsenu, pochodzące ze skał, łatwo rozpuszczają się w wodzie i wraz z nią mogą się rozprzestrzeniać. Przyczynia się to do wzrostu zawartości arsenu w rzekach, jeziorach i wodach gruntowych.

Bogatym źródłem arsenu są także gorące źródła oraz rudy hydrotermalne. Arsen występuje również w osadowych skałach dna morskiego i paliwach kopalnych (węgiel, ropa naftowa) [2, 3, 7, 10, 12, 15, 22–24].

Arsen pochodzenia naturalnego powstaje w wyniku następujących procesów: utlenianie minerałów zawierających arsen i siarkę - takich jak arsenopiryty, realgar oraz orpiment, desorpcja z tlenków i wodorotlenków (głównie tlenków żelaza, glinu i manganu), redukcja uwodnionych związków żelaza, uwalnianie arsenu z wód geotermalnych oraz ługowanie ze związków siarki przez węglany [9, 22–24].

## **2.2. Działalność człowieka jako źródło arsenu**

Ilość arsenu pochodzenia antropogenicznego trzykrotnie przewyższa jego zasoby pochodzące ze źródeł naturalnych. Działalność człowieka powoduje rozprzestrzenianie się arsenu w środowisku oraz zwiększa jego zawartość w organizmach [7].

Do największych producentów arsenu należą: Chiny, Rosja, Francja, Meksyk, Niemcy, Peru, Namibia, Szwecja i USA – razem wytwarzają około 90% światowej produkcji [7].

Znaczna część arsenu pochodzi z wydobycia i przetwórstwa metali nieżelaznych, spalania paliw kopalnianych, produkcji środków ochrony drewna, produkcji i wieloletniego używania pestycydów arsenowych oraz ze składowania i utylizacji odpadów [3, 7, 14, 15, 22].

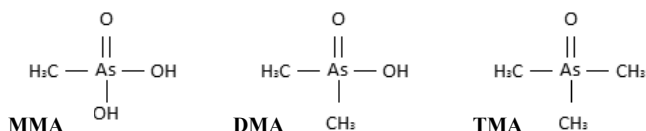
W latach 80. XX wieku ok. 80% arsenu w organizmach ludzkich pochodziło z rolnictwa. Powszechnie używano wtedy związków arsenu, jako insektycydów (np. zieleń paryska, arsenian ołowiu, arsenian wapnia, arsenian cynku, arsenian magnezu) oraz herbicydów (np. arsenian III sodu), jednak ze względu na szkodliwość dla zdrowia ludzi wycofano je ze stosowania w rolnictwie. Problem został jednak tylko częściowo rozwiązany, ponieważ długi okres stosowania pestycydów arsenowych wpłynął na zwiększenie zawartości arsenu w glebach uprawnych, wodach gruntowych i powierzchniowych oraz w roślinach i zwierzętach. Ponadto brak skutecznej metody utylizacji wycofanych z obrotu i przeterminowanych środków ochrony roślin sprawia, że zalegają one do tej pory na składowiskach odpadów niebezpiecznych [7, 15, 22].

## **3. Formy występowania i przemiany arsenu**

Arsen w przyrodzie występuje na czterech stopniach utlenienia (-III, 0, +III, +V). Stopień utlenienia arsenu zależy od ilości sorbentu, pH, potencjału redox oraz aktywności mikrobiologicznej. Najczęściej arsen w związkach nieorganicznych przyjmuje +III lub +V stopień utlenienia [8]. W warunkach tlenowych występuje jako As +V a w warunkach z ograniczonym dostępem tlenu i beztlenowych jako As +III [4]. Nieorganiczne formy arsenu są bardziej toksyczne niż formy organiczne, a As +3 jest bardziej toksyczny niż As +V [9, 21, 22, 23].

Arsen reaguje z tlenkami i wodorotlenkami żelaza, glinu i manganu, siarką, fosforem oraz z anionami węglanowymi [22].

Arsen w glebie występuje w formach nieorganicznych, ale w środowisku tlenowym na skutek działalności mikroorganizmów mogą powstawać formy organiczne. Pod wpływem bakterii *Escherichia coli*, *Flavobacterium sp*, *Methanobacterium sp* oraz grzybów *Aspergillus glaucus*, *Candida humicola* następuje metylacja (jednoczesne utlenianie As +III do As +V oraz redukcja  $\text{CH}_3^+$  do  $\text{CH}_3^-$ ). W wyniku metylacji arsenu powstają formy: kwas monometyloarsenowy (MMA), kwas dimetyloarsenowy (DMA) i tlenek trimetyloarsenu (TMA) [3, 7, 14, 21].



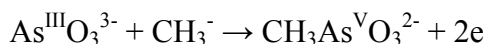
**Rys. 1.** Organiczne formy arsenu

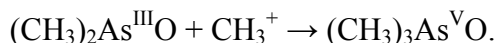
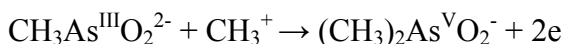
**Fig. 1.** Organic forms of arsenic

W środowisku wodnym arsen tworzy następujące związki: kwas arsenowy III ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ), kwas arsenowy V ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ), bezwodnik kwasu arsenowego V ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ), arseniany sodu, potasu, wapnia i innych metali, siarczki ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{HAsS}_2$ ,  $\text{HAsS}^{3-}$ ). W wodach gruntowych nie występują organiczne formy arsenu. Jedynie wody powierzchniowe i ścieki mogą zawierać również formy organiczne: MMA, DMA, TMA, arsenocholinę, trimetyloarsynę i jej tlenki, arsenobetainę [4, 5, 7, 22].

Typową postać arsenu w powietrzu stanowi mieszanina arsenianów III i arsenianów V lub tlenek  $\text{As}_2\text{O}_3$  [19]. Arsen zawarty w powietrzu utlenia się a następnie reaguje z ditlenkiem siarki ( $\text{SO}_2$ ) i ditlenkiem węgla ( $\text{CO}_2$ ) [20].

Organizmy żywe szybciej absorbują łatwo rozpuszczalne formy arsenu (najczęściej w postaci anionów). 70–90% arsenu zawartego w roślinach stanowią formy nieorganiczne. W rybach i skorupiakach morskich, pochodzących ze skażonych obszarów wykryto organiczne formy arsenu (arsenocholinę i arsenobetainę). Również człowiek łatwiej przyswaja aniony arsenu. Absorbowany arsen As +V szybko redukuje się do As +III (proces zachodzi we krwi) a następnie ulega metylacji do form MMA i DMA. Przebieg procesu obrazują równania reakcji:





Chociaż procesy przemian nie zostały jeszcze dokładnie wyjaśnione, ale stwierdzono, że głównymi ośrodkami metylacji arsenu (wątroba, płuca i nerki). Część arsenu, który dostaje się do organizmu człowieka jest wydalana z moczem (w formie MMA i DMA) a część gromadzi się we włosach, paznokciach i zębach [2, 7, 11, 18, 20–22].

## 4. Frakcjonowanie arsenu

Frakcjonowanie jest procesem umożliwiającym wydzielenie poszczególnych związków arsenu zawartych w próbce środowiskowej. W tym celu używa się roztwory ekstrahujące o różnym składzie w odpowiedniej kolejności. Próbkę poddaje się wielokrotnej ekstrakcji z użyciem coraz silniej działających odczynników. Następnie oznacza się zawartość każdej frakcji w ekstraktach przy użyciu metod spektrofotometrycznych. Frakcjonowanie dostarcza informacji nie tylko o całkowitej zawartości arsenu w badanej próbce, ale także określa biodostępność oraz mobilność badanych związków [1, 6, 16, 17].

### 4.1. Przygotowanie próby

Badaną próbkę należy wysuszyć w temperaturze 105°C przez 12 h. Następnie przesiać przez sito o wielkości oczek 2 mm i dokładnie wymieszać w celu ujednorodnienia.

### 4.2. 7-stopniowa ekstrakcja wg Leleyter i Probst (1999) [13]

I Etap – związki arsenu rozpuszczalne w wodzie

1 g wysuszonej próby ekstrahuje się z użyciem 40 ml wody dejonizowanej (o przewodności > 18 MΩcm) przez 16 h w temp. 25°C. Następnie odwirowuje się pozostałość po ekstrakcji w czasie 30 min, z prędkością 3000 obr/min.

II Etap – związki arsenu ulegające wymianie jonowej

Pozostałość z I etapu ekstrahuje się z użyciem 40 ml 1M octanu amonu przez 2 h w temp. 25°C. Następnie odwirowuje się pozostałość po ekstrakcji (czas 30 min, prędkość 3000 obr/min).

III Etap – związki arsenu rozpuszczalne w kwasach, związane z węglanami

Pozostałość z II etapu ekstrahuje się z użyciem 40 ml 0,1M kwasu octowego przez 16 h w temp. 25°C. Następnie odwirowuje się pozostałość po ekstrakcji (czas 30 min, prędkość 3000 obr/min).

IV Etap – związki arsenu łatwo redukujące się, związane z tlenkami manganu

Pozostałość z III etapu ekstrahuje się z użyciem 40 ml 0,1M chlorowodoru hydroksyloaminy (roztwór w 0,01M kwasie azotowym V, pH = 2) przez 0,5 h w temp. 25°C. Następnie odwirowuje się pozostałość po ekstrakcji (czas 30 min, prędkość 3000 obr/min).

V Etap – związki arsenu umiarkowanie redukujące się, związane z amorficznymi tlenkami żelaza

Pozostałość z IV etapu ekstrahuje się z użyciem 40 ml 0,25M chlorowodoru hydroksyloaminy (roztwór w 25% kwasie octowym) przez 16 h w temp. 25°C. Następnie odwirowuje się pozostałość po ekstrakcji (czas 30 min, prędkość 3000 obr/min).

VI Etap – związki arsenu słabo redukujące się, związane z krystalicznymi tlenkami żelaza

Pozostałość z V etapu miesza się z 40 ml 0,2M szczawianem diamonu buforowanym w 0,1 kwasie askorbinowym (pH = 3,25). Przez 0,5 h należy trzymać w łaźni wodnej w temp. 96°C. Następnie odwirowuje się pozostałość po ekstrakcji (czas 30 min, prędkość 3000 obr/min).

VII Etap – związki arsenu utleniające się, związki organiczne i związane z siarką

Pozostałość z etapu VI ekstrahuje się z użyciem 10 ml 30% ditlenku wodoru przez 1 h w temp. 25°C. Następnie odparowuje się w łaźni wodnej przez 1 h w temp. 85°C, dodaje 10 ml 30% ditlenku wodoru i ekstrahuje przez 1 h w temp. 85°C. Ekstrakt odparowuje się do uzyskania 5 ml roztworu, po czym dodaje 50 ml 1M octanu amonu (roztwór w kwasie azotowym V, pH = 2) i ekstrahuje przez 16 h w temp. 25°C.

Po każdym etapie (z pominięciem etapu I) należy płukać próbę przez 10 min z użyciem 20 ml wody dejonizowanej (po płukaniu wodę można wylać) [13].

## **5. Metody oznaczania arsenu**

### **5.1. Spektrometria masowa z plazmą sprzężoną indukcyjnie ICP-MS**

Wodne roztwory badanych próbek poddaje się pneumatycznej nebulizacji w plazmie. Konwersja energii powoduje desolwatację, atomizację i jonizację. Jony są wyodrębnione z plazmy wskutek działania próżni i rozdzielone na podstawie ich masy przez spektrometr masowy. Spektrometr masowy może pracować w trybie pełnego skanowania lub selektywnego monitorowania jonów, przy czym przy selektywnym monitorowaniu jonów, czas pracy detektora jest, ale zwiększa się czułość metody. Połączenie ICP-MS można wykorzystywać do analizy prób o całkowitej zawartości arsenu 0,4 µg/l [8, 9, 20].

### **5.2. Atomowa spektrometria emisyjna z wzbudzeniem masowym ICP-AES**

Metoda analizy oparta na pomiarze charakterystycznych linii widma atomowego przy użyciu spektroskopii optycznej. Wodne roztwory próbek wprowadza się do urządzenia za pomocą specjalistycznej pompy lub nebulizatora pneumatycznego. Specyficzne elementy emitują widma (ICP) i są rozpraszane na siatce spektrometru. Intensywność linii poszczególnych widm monitoruje urządzenie światłoczułe. Ilość analitu docelowego określa się przez porównanie widma każdego elementu ze widmami wzorcowymi. Aby zwiększyć czułość metody można zastosować modyfikacje w postaci zmiany położenia palnika (najkorzystniejsze ułożenie poziome) lub sposobu wprowadzania próbki (przez nebulizację ultradźwiękową). Metoda umożliwia oznaczanie prób o zawartości arsenu całkowitego do 3 µg/l [20].

### **5.3. Atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką generacji wodorków HG-AAS**

Oznaczenie całkowitej zawartości arsenu wymaga wcześniejszego wytrawienia próbki kwasem (zaleca się kwas siarkowy IV lub kwas azotowy V). Następnie zachodzi reakcja arsenu z cynkiem i kwasem solnym lub borowodorkiem sodu. W jej wyniku arsen(III) tworzy lotne wodorki

(np. arsyna). Lotne wodorki arsenu spalane są w obecności argonu i tlenu lub ogrzewane w komorze kwarcowej. Wiązka światła jest kierowana na detektor, który mierzy ilość światła pochłanianego przez arsyne. Absorbancja próbki zostaje zarejestrowana i porównana z wartościami wzorcowymi. HG-AAS umożliwia oznaczanie prób o bardzo małych zawartościach arsenu (od 10 ng/l) [20].

#### **5.4. Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym GF-AAS**

Do oznaczania arsenu za pomocą GF-AAS wykorzystuje się próbki o małej objętości (5–50  $\mu$ l). Próbkę wstrzykuje się do grafitowej rury pieca. Tam następuje ogrzewanie próby, które powoduje jej suszenie, zwęglanie i atomizację. Wiązka światła przechodzi przez monochromator do detektora, który mierzy ilość światła absorbowanego przez wolne atomy. Znając ilość światła absorbowanego przez wolne atomy, na podstawie liniowej krzywej kalibracji, można określić stężenie analitu [20].

Ciekawą odmianę tej metody stanowi STP-GFAAS. Różni się od GF-AAS tym, że próbkę aplikuje się na małą grafitową platformę. Zastosowanie platformy umożliwia bardziej efektywne rozpylenie analitu i dzięki temu zwiększenie czułości. Zwiększenie poziomu wykrywalności można uzyskać również przez wielokrotną aplikację próbki, ale zwiększa się także objętość całkowita wstrzykiwanej próbki [20].

#### **5.5. Inne metody oznaczania arsenu**

Do pozostałych metod oznaczania arsenu należą między innymi: atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją płomieniową F-AAS, chromatografia gazowa GC, wysokosprawna chromatografia cieczowa HPLC oraz kapilarna chromatografia cieczowa  $\mu$ -HPLC [9].

### **6. Podsumowanie**

Badania przeprowadzone w różnych ośrodkach badawczych na świecie wykazują obecność związków arsenu w odpadach. Jednakże do tej pory nie opracowano optymalnej metody usuwania tych związków z odpadów biodegradowalnych które są poddawane kompostowaniu. Dlatego celowe wydaje się przeprowadzenie badań w kierunku określenia mobilności i biodostępności związków arsenu, zawartych w kompostowanym materiale



## Literatura

1. **Bień J., Chlebowska-Ojrzyńska M., Zabochnicka-Świątek M.:** *Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych*. ECOpole'09, 173–178 (2009).
2. **Caussy D.:** *Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic*. Ecotoxicology and Environmental Safety. 56, 164–173 (2003).
3. **Datta R., Sarkar D., Sharma S., Sand K.:** *Arsenic biogeochemistry and human health risk assessment in organo-arsenical pesticide – applied acidic and alkaline soils: An incubation study*. The Science of the Total Environment. 372, 39–48 (2006).
4. **Dziubek J.:** *Badania technologiczne nad usuwaniem związków arsenu ze ścieków przemysłowych*. Ochrona Środowiska. Rok 28 Nr 4, 41–44 (2006).
5. **Habuda-Stanić M., Kuleš M., Kalajdžić, Romić Ž.:** *Quality of ground-water in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution*. Dealination. 210, 157–162 (2007).
6. **Jeske A., Gworek B.:** *Przegląd metod oznaczania biodostępności I mobilności metali ciężkich w glebach*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. 49, 209–218 (2011).
7. **Mandal B.K., Suzuki K.T.:** *Arsenic round the World: a review*. Talanta. 58, 201–235 (2002).
8. **Mathieu J.L.:** *Design of a rural water provision system to decrease arsenic exposure in Bangladesh*. MIT. California. 2008.
9. **Mattusch J, Wenrich R.:** *Novel Analytical Methodologies for the Determination of Arsenic and other Metalloid Species in Solids, Liquids and Gases*. Microchimica Acta. 151, 137–139 (2005).
10. **Melamed D.:** *Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements*. Analytica Chimica Acta. 532, 1–13 (2005).
11. **Piotrowski J.K.:** *Podstawy toksykologii*. WNT. Warszawa 2006.
12. **Polanski A., Smulikowski K.:** *Geochemia*. Wyd. Geologiczne. Warszawa 1969.
13. **Qi Y., Danahoe R.J.:** *The environment al fate of arsenic In surface soil contaminated by historical herbicyde application*. The Science of the Total Environment. 405, 246–254 (2008).
14. **Sarkar D., Datta R., Sharma S.:** *Fate and bioavailability of arsenic in organo-arsenical pesticide – applied soils. Part I: Incubation study*. Chemosphere. 60, 188–195 (2005).
15. **Selene C. H., De Rosa C. T.:** *Case studies – Arsenic*. International Journal of Hygiene and Environmental Health. 206, 381–386 (2003).

16. **Shiowatana J., McLaren R.G., Chanmekha N., Samphao A.:** *Fractionation of Arsenic in Soil by a Continuous-Flow Sequential Extraction Method.* Journal of Environmental Quality. 30, 1940–1949 (2001).
17. **Świetlik R., Trojanowska M.:** *Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych.* Monitoring Środowiska Przyrodniczego. 9, 29–36 (2008).
18. **Thomas D.J., Waters S.B., Styblo M.:** *Elucidating the pathway for arsenic methylation.* Toxicology and Applied Pharmacology. 198, 319–326 (2004).
19. **Turpeinen R., Pantsar-Kallio M., Häggblom M., Kairesalo T.:** *Influence of microbes on the mobilization, toxicity and biomethylation of arsenic in soil.* The Science of the Total Environment. 236, 173–180 (1999).
20. **USEPA:** *Analytical Methods Support. Document For Arsenic in Drinking Water,* Washington 1999.
21. **Vather M.:** *Mechanisms of arsenic biotransformation.* Toxicology. 181-182, 211–217 (2002).
22. **Wang S., Mulligan C.N.:** *Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution.* The Science of the Total Environment. 366, 701–721 (2006).
23. **Widziewicz K., Loska K.:** *Multivariate Statistical analysis on arsenic occurrence in Rybnik Reservoir.* Archives of Environmental Protection, vol. 38, No. 2, 11–23 (2012).
24. **Zhang W., Cai Y., Tu C., Ma L.Q.:** *Arsenic speciation and distribution In an arsenic hyperaccumulating plant.* The Science of the Total Environment. 300, 167–177 (2002).

## **Sources and Methods of Determination of Arsenic Compounds in Environmental Samples**

### **Abstract**

The article is a review of information available in literature about arsenic and its compounds. The paper characterizes forms of arsenic that can be found in the environment, main chemical and physical transformations it undergoes, application of arsenic in industry and agriculture, dangers associated with arsenic contamination and its toxicity for humans and the environment. Natural and artificial sources of arsenic are discussed. Final part presents fractionating of arsenic in detail, as well as main methods of arsenic determination in the laboratory.