

Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska

*Przemysław Niedzielski, Marcin Siepak, Jerzy Siepak
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza - Poznań*

*Recenzent: Anna M. Anielak
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Arsen, antymon i selen należą do pierwiastków śladowych występujących w środowisku. Ich wszechobecne mikrocząsteczki o złożonych właściwościach chemicznych wzbudzają ogromne zainteresowanie wśród wielu naukowców stając się przedmiotem badań naukowych. Przyczyną nowego spojrzenia na obecność i rolę mikrocząsteczek w środowisku jest ciągły rozwój metod analitycznych, toksykologii, biochemii, chemii środowiska i ochrony środowiska. Wraz z rozwojem tych dziedzin naukowych mamy coraz więcej informacji odnośnie występowania i roli arsenu, antymonu i selenu we wszystkich ekosystemach. Rozpatrując występowanie, właściwości chemiczne w tym i ekotoksyczność nie sposób rozpatrywać środowiska wodnego w oderwaniu od innych jego elementów. Traktując ekosystem jako integralną całość, której elementy połączone są wzajemnymi zależnościami i wpływami, omówiono rolę arsenu, antymonu i selenu w różnych elementach środowiska naturalnego, począwszy od atmosfery, przez litosferę do hydrosfery, omówiono również rolę fizjologiczną (w tym toksykologię) i zawartości w tkankach organizmów roślinnych i zwierzęcych.

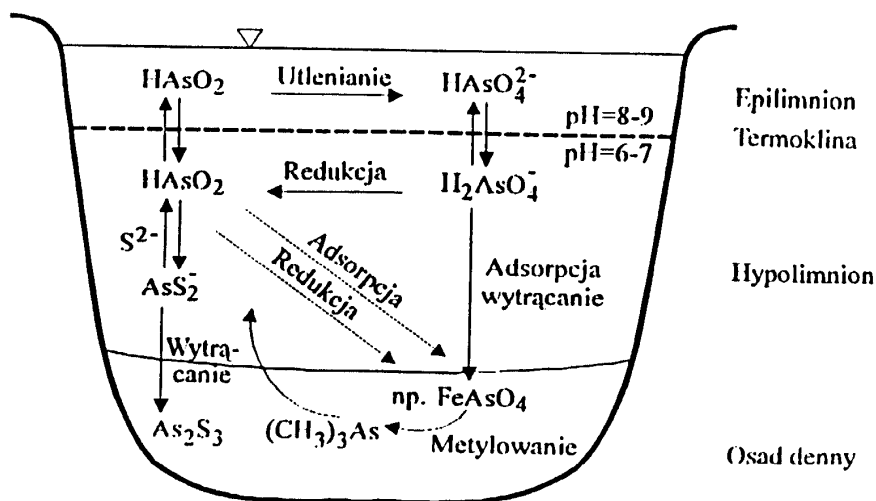
2. Występowanie arsenu w środowisku

Jest pierwiastkiem należącym do grupy Va układu okresowego i przejawia właściwości amfoteryczne. W zależności od warunków oksydacyjno-redukcyjnych środowiska występuje na czterech stopniach utlenienia (As^{3-} , As^0 , As^{3+} , As^{5+}). Najczęściej występuje As (V) w postaci anionu H_2AsO_4^- oraz As (III) jako H_3AsO_3 , który dominuje w warunkach redukcyjnych o niskim pH. W stanie wolnym występuje w odmianach alotropowych α , β i γ . Tworzy szereg

anionów kompleksowych, AsO_4^{3-} zachowuje się jak fosforany i wanadany, a także występuje łącznie z metalami Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe, Ag i Au. Może występować w postaci nieorganicznej i organicznej [1÷6].

Za naturalną zawartość arsenu w powietrzu, gdzie ulega on łatwemu rozprzestrzenianiu pod wpływem wiejących wiatrów przyjmuje się zakres od 0,01 do 1 ng/m^3 . Do źródeł naturalnych arsenu w atmosferze zaliczamy: wybuchy wulkanów, falowanie powierzchni mórz, procesy mikrobiologiczne itp., natomiast źródła antropogeniczne to: spalanie węgla, wydobywanie surowców mineralnych, produkcja akumulatorów, nawożenie gleb, przemysł hutniczy i metalurgiczny. Największe stężenia arsenu w powietrzu odnotowywane są na terenach miejskich od kilku ng do kilkudziesięciu μg w m^3 i uprzemysłowionych, gdzie może przekraczać 1 $\mu\text{g/m}^3$. W powietrzu atmosferycznym występuje głównie arsen nieorganiczny [1,7].

Zróżnicowanie zawartości arsenu w glebach zawiera się od 0,2 do 16 $\mu\text{g/g}$ [1]. Nawet gleby nie narażone na bezpośrednie zanieczyszczenie związkami arsenu wykazują zawartości tego pierwiastka nie odpowiadające naturalnym, co spowodowane jest powszechnością zanieczyszczenia. Wszystkie związki i minerały arsenu są łatwo rozpuszczalne, szczególnie w glebach kwaśnych o warunkach redukcyjnych. Migracja arsenu do hydrosfery ograniczona jest silną sorpcją przez substancję organiczną, wodorotlenki żelaza i glinu oraz przez minerały ilaste [7]. Jony arsenianowe mogą być szybko pochłaniane przez wodorotlenki co wpływa na szybkość ich przemieszczania się [3]. Zróżnicowanie form arsenu w glebach zależy nie tylko od warunków oksydacyjno-redukcyjnych, ale także od procesów mikrobiologicznych, które powodują utlenianie arsenków do arsenianów oraz metylację [7]. W warstwie gleby natlenionej (strefie areacji) występuje As (V), natomiast w warunkach redukujących przekształca się w As (III) [3]. Koncentracja arsenu w glebach zanieczyszczonych osiąga nawet wartości do 2500 $\mu\text{g/g}$ w rejonach przemysłu metalurgicznego i chemicznego oraz w dużych aglomeracji miejskich. Arsen będąc wiązany przez komponenty glebowe ulega nagromadzeniu w powierzchniowych poziomach, szczególnie w przypadku zanieczyszczenia tym pierwiastkiem. W glebach użytkowanych rolniczo dopuszczalna zawartość wynosi 20 $\mu\text{g/g}$. Zmniejszenie toksycznego działania arsenu w glebach polega na okresowym zmniejszeniu jego mobilności poprzez wiązanie w wyniku dodania siarczanu żelazowego, siarki, węgla wapnia, nawozów fosforowych oraz zmianę warunków redukcyjnych na oksydacyjne.

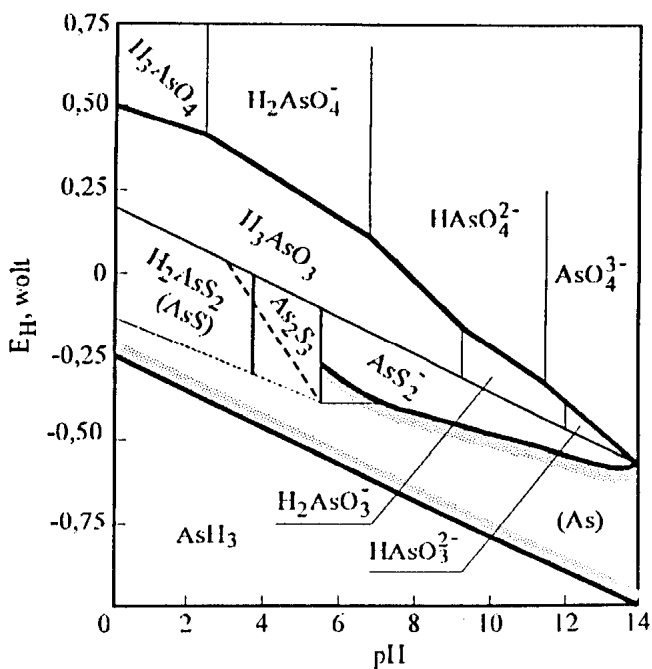


Rys. 1. Obieg arsenu w jeziorze stratyfikowanym [2]

Fig. 1. Arsenic cycle in stratificated lake [2]

Arsen jest pierwiastkiem który łatwo przechodzi z litosfery do hydrosfery i jest powszechnym składnikiem wód naturalnych. Zawartość jego w wodach jest zróżnicowana i zależy od otaczających je utworów geologicznych, stopnia zanieczyszczenia środowiska oraz procesów biometylacji i demetylacji. Stąd naturalna zawartość arsenu może się wahać od dziesiątych części ng/mL do dziesiątek $\mu\text{g/mL}$ (niektóre wody gruntowe - Kalifornia, Chile, Indie – kilkaset ng/mL, podobna zawartość związków As (III) i As (V) [8], wody mineralne np. źródło Łądek Zdrój zawiera kwas arsenowy działający wraz z innymi związkami leczniczo). Naturalna zawartość arsenu w wodach powierzchniowych zwykle oscyluje na poziomie około 1 ng/mL, dopuszczalna zawartość w wodzie pitnej w Polsce to 50 ng/mL. Związki arsenu są łatwo sorbowane w osadach dennych szczególnie przez materię organiczną i wodorotlenki glinu i żelaza. Zawartość arsenu w osadach dennych ze względu na jego mobilność w hydrosferze zmienia się dynamicznie i wynosi kilka - kilkadziesiąt $\mu\text{g/g}$ [1,9]. W jeziorze stratyfikowanym następuje obieg arsenu pomiędzy strefami termicznymi oraz między wodą a osadami dennymi. W epilimnionie w warunkach znacznego natlenienia wody (warunki aerobowe), arseniany (III) ulegają utlenianiu do arsenianów (V). W warunkach tlenowych zachodzi również hydrolyza związków żelaza (II) i utlenianie powstałego wodorotlenku [10], wodorotlenek żelaza (III) wytrąca się z zaadsorbowanymi na swej powierzchni związkami metali. Część arsenianów przechodzi do hypolimnionu, gdzie w warunkach beztlenowych następuje redukcja arsenianów (V) do arsenianów (III). Następnie w wyniku dynamicznych pro-

cesów współstrącania, krystalizacji i adsorpcji, arsen jest usuwany do osadów dennych, a tam - w zależności od warunków mogą powstawać związki rozpuszczalne, nierozpuszczalne siarczki lub wolny arsen [2]. Zawartość arsenu w osadach dennych zbiorników wodnych i rzek waha się w granicach od kilku do kilkudziesięciu $\mu\text{g/g}$ [1]. Z kolei zachodzące w osadach dennych mikrobiologiczne procesy metylacji prowadzą do powstawania form labilnych, przechodzących z osadów do toni wodnej, gdzie przeważa nieorganiczna forma arsenu [11].



Rys. 2. Zależność E_H od pH dla arsenu (25°C), stężenie As 10^{-5} mol/L [2]

Fig. 2. Dependence of E_H on pH for arsenic (25°C), concentration of As 10^{-5} mol/L [2]

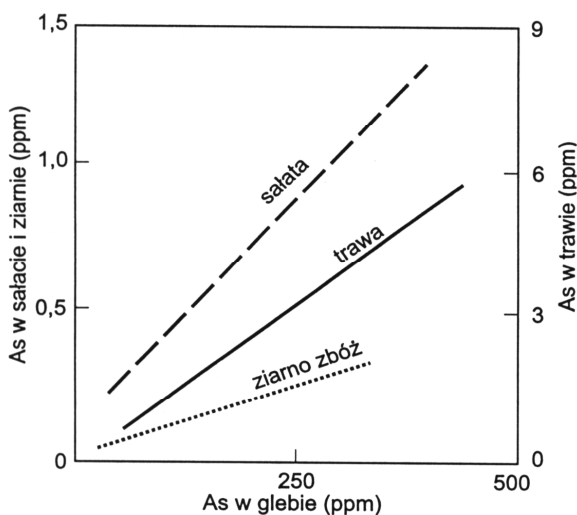
Arsen tworząc kompleksy z niskocząsteczkowymi związkami organicznymi adsorbuje się na zawieszinie tworząc mało labilne połączenia, dlatego znaczna jego część występuje w zawieszinie [2]. Głównymi formami arsenu spotykanymi w wodach są arseniany (III), arseniany (V) z tendencją do wzajemnego przekształcania się w zależności od warunków środowiskowych oraz związki organiczne: kwas monometyloarsenowy (MMAA) i dimetyloarsenowy (DMAA) [2,11]. Natomiast w układzie As(III)/As(V) przeważają związki na wyższych stopniach utlenienia [9]. W zależności od E_H i pH arsen w wodach powierzchniowych może występować w różnych formach. Przy wysokim E_H występują stabilne formy H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{3-} . Przy średnim E_H w warun-

kach lekko redukujących dominują formy arsenowe: H_3AsO_4 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} . HAsS_2 występuje przy niskim pH i w obecności siarczoków. Przy pH wyższym od 3,7 przeważa AsS_2^- . Przy niższych wartościach E_H stabilną formą jest arsen metaliczny. Przy bardzo niskim E_H może wytworzyć się AsH_3 , który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie [2,5].

W pracach różnych autorów można odnaleźć wyniki oznaczeń arsenu (w tym i oznaczeń specyficjnych) w wodach naturalnych. Wody pitne zawierają od kilku (1÷10) ng/mL (Niemcy) według Schaumlofell'a [12], około 1 ng/mL tylko As (V) oznaczyli w wodach mineralnych w Polsce Chwastowska [13] oraz w Belgii Saverwyns [14]. Chakraborti oznaczył 0,006 ng/mL As (III) i 3,88ng/mL As (V) w wodzie kranowej w Belgii [15], kilkadziesiąt – Saverwyns w wodzie mineralnej (Volvic - Francja) 22 ng/mL związków As (V) przy nieobecności (na poziomie detekcji) As (III) [14], woda źródłana termalna (Niemcy) zawierała według Henze 67 ng/mL [16] do kilkuset ng/mL – wody pitne z terenu Indii oznaczane przez zespół Chatterjee zawierające 58÷164 ng/mL As (III) i 181-275 ng/mL As (V) [8] i niektóre wody mineralne w Hiszpanii badane przez Vebera [17]. Podobnie kształtują się zawartości arsenu w wodach powierzchniowych – rzecznych w Niemczech 1,5 ng/mL As (V) i 0,5 ng/mL As (III) w badaniach Driehausa [18], dla wód Wisły 0,134 ng/mL As (III) i 1,02 ng/mL As (V), dla wód rzek bardzo czystych uzyskano (Kanke) znacznie niższe zawartości arsenu 0,006 ng/mL [19] do (Chakraborti) 0,026 ng/mL [15] dla As (III) i 0,007 ng/mL (Japonia) [19] do 0,35 ng/mL (Belgia) [15] dla As (V). W wodach jezior stratyfikowanych w Nowej Zelandii Aggett stwierdził spadek zawartości As (V) na rzecz As (III) wraz ze wzrostem głębokości [21]. W pracach Siepaka i zespołu stwierdzono średnią zawartość arsenu w wodach Wielkopolskiego Parku Narodowego na poziomie 0,40 ng/mL przy rozpiętości od poniżej 0,15 do 1,5 ng/mL. Dla wód Drawieńskiego Parku Narodowego stwierdzono zawartość średnią 0,95 ng/mL i rozpiętość od poniżej 0,15 do 3,45 ng/mL. W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Poznania i Gniezna stwierdzono wyraźnie wyższą zawartość średnią arsenu na poziomie 1,3 ng/mL przy rozpiętości od 0,65 do 2,65 ng/mL. W badanych wodach podziemnych południowej Wielkopolski stwierdzono zawartości arsenu średnio około 0,90 ng/mL (od pon. 0,15 do 3,0 ng/mL) [22÷30]. Dopuszczalne stężenia arsenu w wodach powierzchniowych w Polsce wynosi dla I i II klasy 50 ng/mL, dla klasy III 200 ng/mL, w USA wody powierzchniowe powinny zawierać mniej niż 100 ng/mL. Dla wody do picia górna granica zawartości arsenu to 50 ng/mL w Polsce, Japonii, WNP, Austrii, Czechach, na Węgrzech, 40 ng/mL w Niemczech, 10 ng/mL w USA. Celowe wydaje się rozróżnianie form występowania arsenu w wodach, ze względu na ich różną toksyczność [2]. Zalecenia WHO wskazują na 50 ng/mL (1984 r. [31]) lub 10 ng/mL (1993 r. [32]) jako maksymalną zawartość arsenu w wodzie do picia, będącej głównym źródłem arsenu nieorganicz-

Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska ————— 321

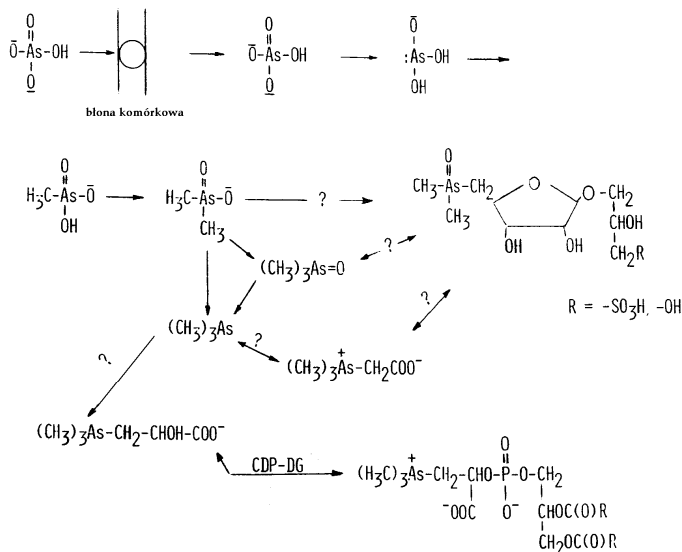
nego dla organizmu. Wraz z rozwojem chemii analitycznej i udostępnianiem coraz doskonalszych narzędzi analizy chemicznej oraz z rozszerzaniem się wiedzy na temat procesów zachodzących w środowisku i organizmach ulegają zmianie przepisy normujące zawartość arsenu w wodzie do picia. I tak obecnie w krajach Unii Europejskiej dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie pitnej wynosi 50 ng/mL [33], proponowana jest zmiana na 10 ng/mL [34], podobnie w Polsce [35] (tabela 3). Nowe normatywy mogą pociągać za sobą również poważne konsekwencje. Przykładowo przyjęte w Niemczech regulacje stosujące nowe normatywy (10 ng/mL zamiast 40 ng/mL) zmusiły zmianę sposobu uzdatniania wód z niektórych bogatych w arsen źródeł przez zastosowanie m.in. koagulacji powierzchniowej [36].



Rys. 3. Stężenie As w roślinach w zależności od jego stężenia w glebie [1]
Fig. 3. Concentration of As in plants depending on its concentration in soil [1]

Związki arsenu pobierane są z podłoża łatwo, zawartość arsenu w roślinach jest proporcjonalna do jego zawartości w glebie (rys. 3). Oznacza to bierny mechanizm pobierania arsenu. Niektóre rośliny mają zdolność znacznego kumulowania arsenu zwykle w liściach i korzeniach, pobieranie arsenu zachodzi nie tylko z podłoża przez system korzeniowy, lecz również z powietrza (pyły, opady) przez liście. Rośliny z obszarów nie narażonych bezpośrednio na zanieczyszczenie związkami arsenu zawierają 3÷1500 ng/mL, w zależności od gatunku i badanych organów roślinnych [1]. W przypadku zanieczyszczenia podłoża (lub powietrza) związkami arsenu jego zawartość może wzrastać nawet do kilku tysięcy ppm. Przy dużym poziomie arsenu w tkankach następuje zaburzenie równowagi pobierania makroelementów P, K, Ca, Mg [1,11]. Wśród bakterii

glebowych przy dużym narażeniu na arsen pojawia się mechanizm odpornościowy, organizmy te biorą udział w procesach metylacji i utleniania związków arsenu. Procesy przyswajania i wydalania związków arsenu przebiegają wielotorowo, z utworzeniem różnorodnych związków arsenoorganicznych (rys. 4).



Rys. 4. Reakcje biochemiczne arsenu w komórkach alg [37]

Fig. 4. Biochemical reactions of arsenic in algae cells [37]

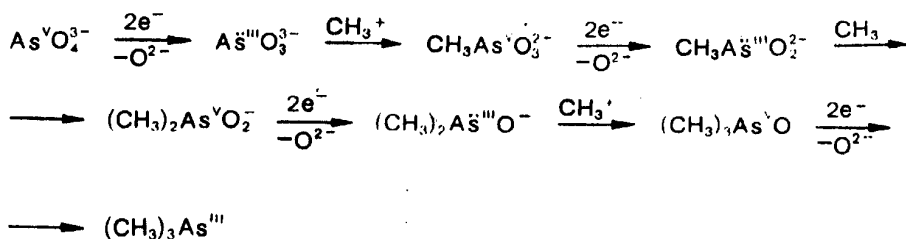
Tabela 1. Związki arsenu o znaczeniu środowiskowym [9]

Table 1. Arsenic compounds with environmental significance [9]

Związek	Wzór chemiczny
kwask arsenowy (III), As (III)	HAsO ₂
kwask arsenowy (V), As (V)	H ₃ AsO ₄
kwask monometyloarsenowy, MMAA	H ₂ (CH ₃)AsO ₃
kwask dimetyloarsenowy, DMAA	H(CH ₃) ₂ AsO ₂
tlenek trimetyloarsenowy, TMAO	(CH ₃) ₃ As ⁺ O ⁻
tetrametyloarsen	(CH ₃) ₄ As ⁺
arsenobetaina, AsB	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COOH
arsenocholina, AsC	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH
arsenolipidy, AsL	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CHOHCOOH
arsenocukry, AsS	

Arsen jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w środowisku człowieka. W zależności od stężenia, czasu ekspozycji, formy występowania, stopnia utlenienia, drogi wchłaniania oddziaływania związków arsenu na organizm człowieka mogą być różne.

Naturalna zawartość arsenu w organizmach zwierzęcych zależy od środowiska (wyższa zawartość w organizmach wodnych) i badanych tkanek, waha się od setnych części do kilkudziesięciu $\mu\text{g/g}$. U ludzi wyższe zawartości arsenu występują w wątrobie, kościach, skórze i jej wytworach (paznokcie i włosy, w których zawartość może być traktowana jako wskaźnikowa). Arsen nie został uznany za niezbędny do funkcjonowania organizmu jednak małe ilości tego pierwiastka działają stymulująco, nie jest znany mechanizm tego oddziaływania. Toksyczność arsenu zależy od jego formy: związki As (III) wykazują większą toksyczność od związków As (V), które są z kolei bardziej toksyczne od form organicznych [38,39]. Arsen blokuje funkcje biochemiczne enzymów wykazując powinowactwo do grup sulfhydrylowych. Ponadto związki arsenu wykazują utajone działanie nowotworowe i teratogenne [1]. Nieorganiczne związki As (III) dobrze rozpuszczalne w wodzie wchłaniane są z przewodu pokarmowego człowieka w 45÷95%, natomiast słabo rozpuszczalne tylko w nieznacznym stopniu, związki As (V) są wchłaniane wolniej i w mniejszym stopniu niż As (III). Dzienna dawka arsenu zależy od diety (owoce morza zawierają relatywnie dużo związków arsenu) i mieści się w granicach 10÷300 μg [11]. Dzielne pobranie arsenu przez człowieka waha się w granicach od 10 do 370 μg (67 μg w Wielkiej Brytanii, 118 μg w Danii i 985 μg w Japonii). Dopuszczalna dawka arsenu dla dorosłego człowieka wynosi od 12 do 25 $\mu\text{g/dzień}$, a toksyczna od 5 do 50 mg/dzień . Arsen (III) w organizmie jest utleniany do As (V) i następnie metylowany, As (V) redukowany jest do As (III) i następnie również podlega metylacji, co schematycznie pokazano na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat metabolizmu arsenu [4]

Fig. 5. Diagram of arsenic metabolism [4]

Proces metylacji związków nieorganicznych arsenu jest procesem detoksyfikacji prowadzącym do powstania mniej toksycznych pochodnych. Me- 324 ————— Śródkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska

chanizm procesu metylacji (przedstawiony na rysunku 5) polega na następowaniu po sobie reakcji redox i metylacji [8,9]. Głównym metabolitem wiążącym się z hemoglobina jest kwas dimetyloarsenowy (DMAA), proces eliminacji arsenu z krwi jest wielofazowy, przy połowicznym okresie eliminacji 60÷90 dni. Wskutek metylowania w moczu występują metabolity kwas monometyloarsenowy (MMAA) i dimetyloarsenowy (DMAA) u ludzi, u zwierząt natomiast głównie pochodne dimetylowe. Okres półtrwania arsenu (III) jest znacznie krótszy niż As (V). Nieorganiczne związki arsenu upośledzają procesy metaboliczne komórek wątroby i nerek, przez inhibicję enzymów je regulujących po zablokowaniu grup sulfhydrylowych białek. Istotna jest inhibicja enzymów NAD-zależnych reakcji z pirogronianem, glutaminianem i α -ketoglutaranem, powodująca powstawanie połączeń arsenu z kwasem dihydroliponowym, niezbędnym w utlenianiu tych substratów. Arseniany (III) powodują zaburzenia mitochondrialnej oksydacyjnej fosforylacji. W środowisku wodnym przy dużym stężeniu arsenu stężenia toksyczne wywołujące śmierć połowy badanej populacji w ciągu 48 godz. (48-h LC50) zawierają się w granicach kilkudziesięciu $\mu\text{g/mL}$ dla As (III) i ponad 100 $\mu\text{g/mL}$ dla As (V), zależąc od tolerancji gatunkowej i właściwości środowiska (temperatura, pH, twardość wody itp.). Czas śmierci połowy populacji małych, średnich i dużych ryb eksponowanych na 100 $\mu\text{g/mL}$ arsenu wynosi odpowiednio 39, 55 i 73 godz. Kumulacja związków arsenu (III) i (V) zachodzi różnymi drogami. As (III) wiązany jest przez grupy sulfhydrylowe protein zaburzając funkcje enzymatyczne. Arsen (V), nie wykazując powinowactwa do grup sulfhydrylowych inhibituje włączanie grup fosforanowych w DNA, zaburzając mechanizmy przekazywania informacji genetycznej [11,40].

3. Antymon w środowisku naturalnym

Należy do pierwiastków grupy Va układu okresowego, które wykazują właściwości amfoteryczne oraz zmienną wartościowość. Występuje na czterech stopniach utlenienia Sb^{-3} , Sb^{+3} , Sb^{+4} , Sb^{+5} . Dotychczas wykryto i opisano ponad 3000 związków antymonoorganicznych [4,20]. Antymon występuje w pokładach węgla, zwłaszcza węgla brunatnego, w oleju opałowym, benzynie. W węglach stężenie antymonu osiąga wartości nawet do 30 $\mu\text{g/g}$, a ich popioły do 100 $\mu\text{g/g}$. Natomiast w ropie naftowej stężenie waha się w granicach rzędu od 0,00X do 0,X $\mu\text{g/g}$. Najważniejszym związkiem antymonu występującym w przyrodzie jest antymonit (Sb_2S_3), który zawiera 71÷75% czystego metalu i szybko ulega utlenieniu.

Stężenie antymonu w powietrzu uwarunkowane jest działalnością antropogeniczną człowieka. I tak na mniej zanieczyszczonej półkuli południowej, stężenie antymonu w powietrzu osiąga wartości rzędu 0,001 ng/m^3 , a na bar-

dziej zanieczyszczonej półkuli północnej - około $0,1 \text{ ng/m}^3$. Jako zanieczyszczenie, antymon wprowadzany jest do atmosfery z gazami odlotowymi pochodzącymi z palenisk materiałów opałowych i śmieci, oraz z zakładów metalurgicznych. Powietrze atmosferyczne w aglomeracjach miejskich zawiera kilkakrotnie wyższe stężenia antymonu od wartości stężeń innych pierwiastków śladowych. Związki antymonu pod wpływem przemieszczania się mas powietrza podlegają transportowi na znaczne odległości.

Stężenia antymonu w glebach mieszczą się w przedziale $0,3 \div 1,8 \text{ } \mu\text{g/g}$. Wzrost stężenia obserwowany jest w glebach ciężkich oraz bogatych w substancję organiczną. Miejscowe wyższe stężenia (do około $10 \text{ } \mu\text{g/g}$) mogą być wynikiem działalności antropogenicznej człowieka oraz sorpcją przez substancję organiczną [1,11].

Antymon jest pierwiastkiem, który do wód gruntowych przechodzi w kompleksach z kwasami huminowymi. Jego stężenie w wodach naturalnych waha się w granicach od dziesiątych części do 1 ng/mL . Niektóre wody mineralne i gorące źródła mogą zawierać nawet kilka $\mu\text{g/mL}$ antymonu. Wody opadowe, zwłaszcza na zanieczyszczonych obszarach miejskich, zawierają do kilku ng/mL . W wodach zanieczyszczonych poprzez ścieki komunalne bądź odcieki wysypiskowe, jego zawartość wzrasta do około kilku ng/mL i może stanowić parametr monitoringowy. Zawartość antymonu w wodach uwarunkowana jest nie tylko przez czynniki antropogeniczne, ale także przez skład chemiczny utworów geologicznych otaczających wody. W środowisku wodnym, antymon wykazuje duże podobieństwo chemiczne do arsenu, szczególnie jeśli chodzi o dystrybucję i specjację [22]. W wodach naturalnych wykrywane są nieorganiczne formy antymonianów (III) i antymonianów (V), oraz pochodnych metylowych: kwas monometyloantymonowy (MMSbA) i kwas dimetyloantymonowy (DMSbA). Poza tym związki Sb (III) oraz Sb (V) ulegają hydrolizie odpowiednio jako Sb(OH)_3 i Sb(OH)_6^- [41]. W Polsce zawartość antymonu w wodzie nie jest aktualnie normowana, proponuje się wprowadzić normatyw: $5 \text{ } \mu\text{g/l}$ [35]. Dopuszczalne stężenie antymonu w wodzie do picia w Unii Europejskiej wynosi $10 \text{ } \mu\text{g/l}$ [33], lecz proponuje się obniżyć tę wartość do $3 \text{ } \mu\text{g/l}$ [34] (tabela 3). Wody pitne oznaczane w Polsce przez Postupolskiego zawierały od $0,13 \text{ ng/mL}$ [42] do $0,19 \text{ ng/mL}$ Sb (III) i $0,39 \text{ ng/mL}$ Sb (V) w badaniach Garbosia [43], woda rzeki Wisły (Postupolski) $0,60 \text{ ng/mL}$ [42], wody jeziorne $5\text{-}8 \text{ ng/mL}$ Sb (III) i 12 do kilkuset ng/mL Sb (V) według Sun'a (Chiny) [44]. W wodach deszczowych w Indiach Tripathi oznaczył $10 \div 20 \text{ ng/mL}$ antymonu [45], w wodach morskich (Hiszpania) de la Calle Guntinas oznaczyła kilka ng/mL , przy przewadze Sb (V) [46]. W śniegu w Polsce oznaczono (Garboś) $0,038 \text{ ng/mL}$ Sb (III) i $0,072 \text{ ng/mL}$ Se (V) [43]. W pracach Siepaka i zespołu stwierdzono średnią zawartość antymonu w wodach Wielkopolskiego Parku Narodowego na poziomie $0,35 \text{ ng/mL}$ przy rozpiętości od poniżej $0,15$ do $2,15 \text{ ng/mL}$. Dla wód

Drawieńskiego Parku Narodowego stwierdzono zawartość średnią na poziomie 0,50 ng/mL i rozpiętość od 0,20 do 2,60 ng/mL. W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Poznania i Gniezna stwierdzono podobną zawartość średnią antymonu na poziomie 0,50 ng/mL przy rozpiętości od 0,20 do 1,0 ng/mL. W badanych wodach podziemnych południowej Wielkopolski stwierdzono zawartości średnio około 0,50 ng/mL (od 0,20 do 1,25 ng/mL) [22÷30].

Związki antymonu są łatwo pobierane przez rośliny, zwłaszcza gdy występują w postaci rozpuszczonej. Stężenie antymonu w tkankach roślin waha się w granicach od 0,06 do 50 $\mu\text{g/g}$. Stężenie antymonu w częściach nadziemnych (0,01÷0,03 $\mu\text{g/g}$) jest średnio 10-krotnie niższe niż w korzeniach (0,1÷0,2 $\mu\text{g/g}$), gdzie jest zatrzymywany. W związku z łatwą fitoprzyswajalnością antymonu należy liczyć się ze wzrostem jego zawartości w roślinach na terenach zanieczyszczonych [1,4].

Zawartość antymonu w tkankach zwierzęcych zawiera się od dziesiątych części do setek ng/g, największe ilości spotykane są w tkankach twardych ssaków lądowych i w organizmach morskich. Pobierany antymon kumuluje się głównie w nerkach, przy narażeniu na wysokie stężenia zawartość we włosach może stanowić wartość monitoringową osiągając przy ekspozycji na antymon 15 $\mu\text{g/g}$ [4]. Przemiany biochemiczne antymonu przypominają zachowanie się arsenu, z tym że związki antymonu cechuje mniejsza toksyczność [1]. Związki antymonu wchłaniane są przez organizmy drogą pokarmową i oddechową. Występują w tkankach zwierzęcych w stężeniu od 0,000X do 0,X $\mu\text{g/g}$, przy czym największe ilości - w tkankach twardych ssaków lądowych oraz organizmów morskich. Zawartość antymonu w tkankach człowieka mieści się w granicach od 5 do 500 $\mu\text{g/kg}$, przy czym dzienna dawka w pożywieniu osoby dorosłej wynosi 30÷50 μg , a szkodliwa dawka to 100 mg/dzień. Antymon ulega kumulacji głównie w nerkach, włosach, wątrobie i tarczycy. Trójwartościowe związki antymonu kumulują się głównie w krwinkach czerwonych i wątrobie, natomiast pięciowartościowe w osoczu. Zróżnicowanie widoczne jest także w wydalaniu antymonu: trójwartościowe związki, gromadzące się w wątrobie, wydalone są z kałem, natomiast pięciowartościowe z moczem. Zawartość antymonu we włosach człowieka uzależnione jest od stopnia zanieczyszczenia powietrza, a w nerkach od jakości i ilości pobieranego pokarmu. Antymon i jego związki, zwłaszcza trójwartościowe - wykazują właściwości toksyczne. Toksyczność Sb (III) jest dziesięciokrotnie większa od Sb (V) – toksyczność wzrasta wraz z obniżeniem stopnia utlenienia. Objawy zatruc spowodowane działaniem antymonu są zbliżone do działania arsenu, pierwiastka który należy do tej samej grupy. Obserwuje się bóle głowy, osłabienie, zaburzenia oddechu, wymioty, biegunkę. Śmierć po doustnym zażyciu dużej dawki może wystąpić po kilku godzinach. Antymon i jego sole działają toksycznie głównie na ośrodkowy

układ nerwowy i krew. Powodują także zapalenie spojówek oraz skóry, uszkadzają mięsień sercowy i wątrobę. Badania wykazały, że związki antymonu wykazują działanie mutagenne i kancerogenne [1,4,11].

4. Występowanie i zawartość selenu w środowisku

Selen jest niemetalem z grupy tlenowców. W przyrodzie selen podobnie jak arsen występuje na kilku stopniach utlenienia (Se^{-2} , Se^0 , Se^{+4} , Se^{+6}) w zależności od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, pH i udziału mikroorganizmów. Wielowartościowość i złożone właściwości geochemiczne powodują jego zmienne zachowanie się i powstawanie różnych form mobilnych (tabela 2), absorbowanych przez tlenki żelaza, materiały ilaste oraz materię organiczną [6,7].

Tabela 2. Formy selenu w środowisku glebowym [7]

Table 2. Selenium forms in soil environment [7]

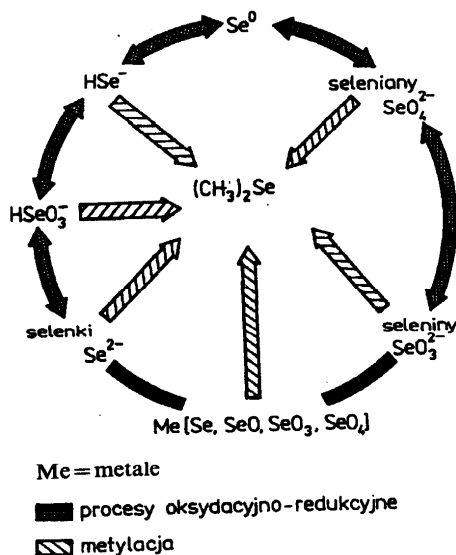
Właściwości gleby	Forma dominująca	Mobilność
Odczyn silnie kwaśny, warunki redukcyjne, substancja org. >2%	selenki, siarczki (HSe^- , H_2Se^0)	mała
Odczyn obojętny, warunki utleniające, substancja org. <2%	Seleniny (SeO_3^{2-} , HSeO_3)	mała
Odczyn alkaliczny, warunki utleniające	Seleniany (SeO_4^{2-} , HSeO_4^- , H_2SeO_3)	duża

Zawartość selenu w powietrzu waha się w granicach od $0,004 \text{ ng/m}^3$ nad biegunem południowym do kilkudziesięciu ng/m^3 nad terenami miejskimi i przemysłowymi. Globalna naturalna emisja selenu do atmosfery w postaci cząstek pyłowych i związków lotnych (około 40% wartości całkowitej) szacowana jest powyżej 6 tyś. ton rocznie, z czego część ulatnia się z powierzchni mórz przez drobnoustroje i rośliny wyższe w formie dwumetylku. Istotną pozycję stanowi emisja selenu ze źródeł przemysłowych, a głównie ze spalania węgla i ropy naftowej, z których do 40% zawartości selenu przedostaje się do atmosfery. O emisji związków selenu podczas procesów spalania (węgle, ropa naftowa) decyduje stosunek Se/S, powstający w procesach spalania dwutlenek (nietrwały) i ulega łatwej redukcji, w odróżnieniu od trwałego dwutlenku siarki. Stosunek Se/S dla węgla kamiennego jest rzędu 10^{-4} , w powietrzu z przed 1960 roku (badania lodu Antarktyki i Grenlandii) stosunek Se/S wahał się w granicach $2,9 \div 5,9 \cdot 10^{-4}$, w próbkach badanych po 1960 roku wynosił już $1,1 \div 1,6 \cdot 10^{-4}$ [40]. Wzrost stężenia selenu w powietrzu odnotowuje się również nad wysypiskami śmieci i nad bagnami, gdzie stężenie jego wynosi około 1 ng/m^3 . Pierwiastek ten stosunkowo

długo utrzymuje się w powietrzu (około 45 dni), co świadczy o przewadze jego lotnych form. Ponadto wykazuje największy wskaźnik wzbogacenia w pyłach atmosferycznych, w porównaniu z innymi pierwiastkami śladowymi oraz ulega ulatnianiu, co odgrywa dużą rolę w jego przyrodniczym obiegu.

Selen jest pierwiastkiem silnie rozproszonym w skorupie ziemskiej. Średnia zawartość selenu w glebach w skali świata wynosi 0,33 $\mu\text{g/g}$. Zwiększone ilości selenu występują w glebach bogatych w związki żelaza i substancję organiczną oraz glebach zasolonych. Gleby powstałe z utworów bogatych w selen mogą zawierać 2,3÷4,2 $\mu\text{g/g}$ Se (iły trzeciorzędowe), natomiast gleby piaszczyste wykazują na ogół niskie ilości - w granicach od 0,06 do 0,4 $\mu\text{g/g}$. Geochemiczne właściwości selenu określają formy jego występowania w glebach i tak:

- w glebach kwaśnych, oglejonych i z dużą zawartością materii organicznej dominują selenki i siarczki selenu. Są one silnie wiązane przez wodorotlenki żelaza, słabo mobilne i charakteryzujące się niską biodostępnością,
- w glebach o średnich warunkach oksydacyjnych i obojętnym pH, występują głównie seleniany (IV), których połączenia z metalami alkalicznymi są łatwo rozpuszczalne i biodostępne. Jednakże przeważają połączenia z tlenkami i wodorotlenkami żelaza o małej biodostępności,
- w glebach alkalicznych o dobrych warunkach tlenowych (utlenianych), najczęściej, występują seleniany (VI), nie podlegające sorpcji na związkach żelaza i są łatwo rozpuszczalne. Charakteryzują się zatem dużą biodostępnością. Wszystkie formy selenu podlegają łatwo transformacji pod wpływem zmian warunków środowiska glebowego. Rozpuszczalne seleniany w glebach o odczynie kwaśnym lub obojętnym, przechodzą w trudno rozpuszczalne seleniny lub związki kompleksowe. Wszystkie związki selenu podlegają w glebie biometylacji do lotnych form $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$, co w znacznym stopniu wpływa na jego obieg geochemiczny [1]. W procesach tych biorą udział zarówno rośliny wyższe, jak i grzyby oraz mikroorganizmy. Powstawanie różnych kompleksowych anionów, jak również organicznych związków i chelatów, modyfikuje właściwości selenu w każdych specyficznych warunkach glebowych. Duży wpływ na zachowanie się selenu w glebie mają mikroorganizmy (np. metylacja, absorpcja), których funkcjonowanie może zostać ograniczone zbyt wysokim stężeniem tego pierwiastka. Do naturalnych źródeł selenu w glebach należą skały macierzyste, opady pochodzenia wulkanicznego oraz parowanie z powierzchni mórz i oceanów. Opad selenu wraz z deszczami jest w niektórych regionach znaczny i może utrzymywać dodatni bilans tego pierwiastka w glebie. Jako zanieczyszczenie gleb selen może pochodzić ze spalania węgla, z nawozów fosforowych oraz z niektórych odpadów bytowych. Ryzyko zanieczyszczenia środowiska selenem nie jest wysokie i problem równowagi geochemicznej nadmiar - niedobór związany jest raczej z czynnikami naturalnymi a nie antropopresyjnymi [1,11].



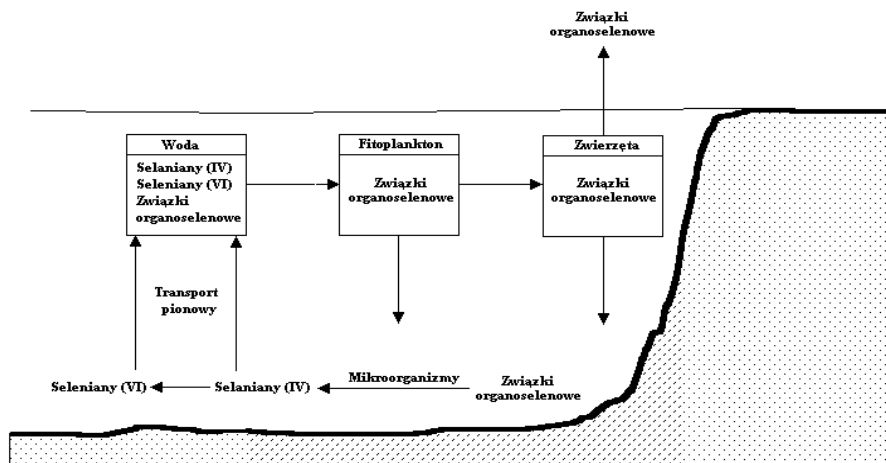
Rys. 6. Przemiany jonów i związków selenu [1]

Fig. 6. Transformations of selenium ions and compounds [1]

Najwięcej selenu mogą doprowadzać do gleb wody gruntowe, krążące w utworach wzbogaconych np. łupki pirytonośne. Selen w glebach jest dodatnio skorelowany z ilością opadów atmosferycznych, a ujemnie z odległością od morza – wraz ze wzrostem odległości od brzegu morza spada zawartość selenu w opadach atmosferycznych.

Zawartość selenu w wodach zależy między innymi od otoczenia geochemicznego, wymywania ze skał i ewentualnego zanieczyszczenia. Stężenia selenu w wodzie wynosi od setnych części do tysiąca nanogramów w mililitrze. Największe ilości występują w wodach gruntowych i podziemnych, przepływających przez utwory bogate w selen oraz przez tereny, gdzie składowane są odpady (głównie popioły po spalaniu węgla) [1,2]. W zależności od otoczenia geochemicznego i ewentualnego zanieczyszczenia wody mogą zawierać od setnych części nawet do tysiąca ng/mL (wody drenarskie), przy czym zawartość selenu jest większa w wodach śródlądowych. Średnia zawartość w Polsce kształtuje się na około 0,05 ng/mL. Do wód podziemnych selen może być wymywany (również arsen i antymon) ze składowisk odpadów, zwłaszcza popiołów po spalaniu węgla. Porównując zawartości selenu w wodach nie podlegających zanieczyszczeniom z zawartościami w wodach podlegających silnej antropresji nie stwierdza się, poza specyficznymi przypadkami zasadniczych różnic. Wskazuje to o małym wpływie uprzemysłowienia i urbanizacji na zawar-

tość związków selenu w wodzie [2,31]. W wodach o pH zbliżonym do obojętnego dominujące jony SeO_3^{2-} i SeO_4^{2-} ulegają sorpcji przez minerały żelaza, jego wodorotlenki i materię organiczną i przechodzą do osadów dennych. W środowisku selen występuje w postaci selenków, selenianów (IV) i selenianów (VI), pochodnych di- (lotne dimetyloselen - DMSe i dimetylidwuselen - DMDSe) i trimetylowych (trimetyloselen - TMSe), selenoaminokwasów (selenocysteina - SeC i selenometionina - SeM), oraz w licznych związkach organicznych [47,48,49,50]. W procesach mikrobiologicznych zachodzących w osadach dennych powstają z kolei labilne związki selenoorganiczne, przechodzące do toni wodnej. Hipotetyczny cykl biochemiczny selenu przedstawia rysunek 7.



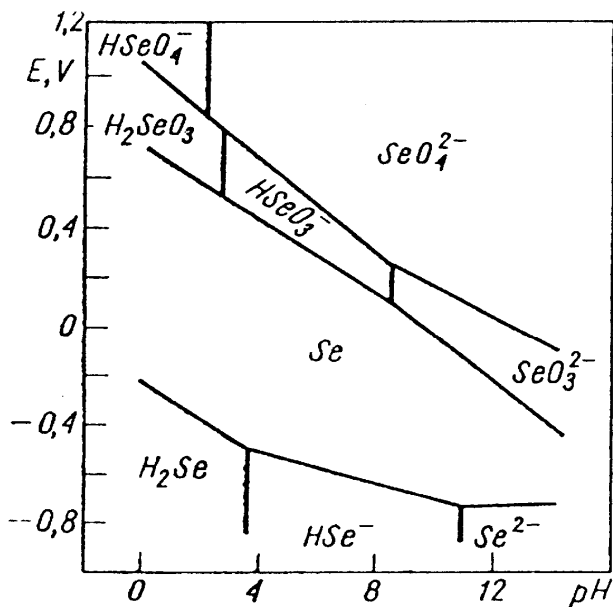
Rys. 7. Cykl biogeochemiczny selenu w środowisku wodnym [22]

Fig. 7. Biogeochemical cycle of selenium in water environment [22]

Podczas zależności E_H od pH, selen w wodach powierzchniowych może występować w różnych formach. Przy wysokim E_H występują następujące formy: HSeO_4^- , SeO_4^{2-} (seleniany Se^{6+}) i H_2SeO_3 (seleniny Se^{4+}). Przy średnim i niskim E_H dominują formy selenowe: HSeO_3^- , SeO_3^{2-} (seleniny Se^{4+}) oraz selen metaliczny. Natomiast przy bardzo niskim E_H mamy H_2Se , HSe^- , Se^{2-} .

Prace analityczne różnych autorów podają zawartości selenu w wodach naturalnych. W wodach pitnych zawartość selenu kształtuje się w granicach $0,02 \div 0,03$ ng/mL prace Vebera [17] i Tao (Niemcy) [52], $0,2$ ng/mL (Słowenia) Veber [17], Ornemark [54, 55], około $0,1$ ng/mL w badaniach Carrero [53] i Ornemarka [56], aż do $0,6$ ng/mL, przy czym przeważają związki Se (VI) [54, 56]. W wodach powierzchniowych zawartość selenu kształtuje się podobnie

0,12 ng/mL oznaczone przez Carrero [53] – 0,15 ng/mL w badaniach Ornemarka w Szwecji [55]. Wody morskie zawierają 0,19 ng/mL (Kubota) [57] do kilku ng/mL w Hiszpanii w badaniach Larraya [58], przy czym wyższa jest zawartość związków Se (IV) – 1,8 ng/mL Se (IV) i 0,98 ng/mL Se (VI). W pracach Siepaka i zespołu stwierdzono niskie, poniżej 0,15 ng/mL zawartości selenu w wodach jezior Wielkopolskiego i Drawieńskiego Parku Narodowego. W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Poznania i Gniezna stwierdzono zawartości selenu od poniżej 0,15 do 0,35 ng/mL. W badanych wodach podziemnych południowej Wielkopolski stwierdzono zawartości selenu poniżej 0,15 ng/mL [22–30]. Dopuszczalne stężenie selenu w wodach powierzchniowych wynosi od 1 ng/mL w WNP, przez 8 ng/mL w Niemczech, 10 ng/mL w Egipcie, USA, Australii, do 50 ng/mL w Czechach [2]. Zalecenia WHO przewidują maksymalne stężenie selenu w wodzie do picia jako 10 ng/mL (1984 r. [31]) lub 20 ng/mL (1993 r. [32]), przyjmując że z wodą pitną dostarcza się około 10% dziennej dawki selenu [31]. W Unii Europejskiej przyjęto maksymalne stężenie selenu w wodzie do picia jako 10 ng/mL [33], proponując utrzymanie tego progu w przyszłości [34]. Obowiązujące w Polsce regulacje są identyczne jak w Unii Europejskiej [35, 59] (tabela 3).



Rys. 8. Zależność E_H od pH dla selenu, stężenie Se 10^{-2} mol/L [51]

Fig. 8. Dependence of E_H on pH for selenium, concentration of Se 10^{-2} mol/L [51]

Tabela 3. Maksymalne stężenia As, Sb i Se w wodzie do picia w $\mu\text{g/l}$ [2,32÷34,59]**Table 3.** Maximum concentrations of As, Sb and Se in the drinking water in $\mu\text{g/l}$ [2,32÷34,59]

Pierwiastek	w Polsce		w Unii Europejskiej			wg WHO
	obowiązujące	proponowane	zalecane	dopuszczalne	proponowane	
As	50	10	-	50	10	10
Sb	-	5	-	10	3	5
Se	10	10	-	10	10	20

Przypuszcza się niezbędność selenu dla procesów metabolicznych roślin, zwłaszcza akumulujących ten pierwiastek. Może on zastępować siarkę wchodząc na jej miejsce do aminokwasów (selenometionina, selenocysteina) i uczestniczyć w przemianach metabolicznych. Przyswajalność selenu zależy od stężenia i form w jakich ten pierwiastek występuje: w formach nieorganicznych (-II), (0), (IV), (VI) i w związkach organicznych o różnej mobilności [50]. Rośliny łatwo pobierają rozpuszczalne formy selenu, jednak znaczne różnice gatunkowe i odmianowe wskazują na selektywność tego procesu. Pobieranie jest skorelowane dodatnio z pH i temperaturą natomiast ujemnie z ilością opadów, często również zawartość selenu w roślinach jest wprost proporcjonalna do jego zawartości w podłożu. Grzyby i bakterie wykazują tendencję do kumulowania selenu (współczynnik kumulacji nawet do 10). Zawartość selenu w roślinach waha się od kilkudziesięciu do ponad tysiąca ng/mL , w zależności od gatunku i badanego materiału. Fizjologiczna rola selenu w roślinach nie została jeszcze w pełni określona, a jego niezbędność dla rozwoju roślin dotychczas nie jest potwierdzona. Przypuszcza się jednak, że ma pewne znaczenie w metabolizmie roślin akumulujących go, zwłaszcza w dużych ilościach. Różnica między ilością selenu potrzebną do życia, a szkodliwą jest bardzo mała. Selen w formach rozpuszczalnych jest łatwo pobierany przez rośliny, jednak pobór jest selektywny, ponieważ zaznaczają się duże różnice gatunkowe i odmianowe. Również czynniki glebowe i klimatyczne wpływają w istotnym stopniu na bioprzyswajalność tego pierwiastka. Pobieranie selenu wzrasta w miarę wzrostu pH gleby i temperatury otoczenia, a maleje wraz z nasileniem opadów deszczowych. Najślabiej bioprzyswajalność zachodzi z kwaśnych gleb, przy temperaturze $< 15^\circ\text{C}$ i przy częstych deszczach, a intensywnie pobierany jest z gleb alkalicznych, zasolonych, a także zanieczyszczonych. Selen może ograniczać pobieranie metali śladowych, a zwłaszcza Mn, Zn, Cu i Cd poprzez systemy korzeniowe roślin. Interakcja między selenem a poszczególnym metalem zależy od ilościowych proporcji i może dać efekt synergistyczny. Zwiększone zawartości siarki i fos-

foru w glebie obniżają dostępność selenu, działając antagonistycznie w procesie pobierania przez rośliny [1].

Zawartość selenu w organizmach zwierzęcych wynosi od setnych części do kilku $\mu\text{g/g}$. Biologiczna funkcja selenu, będącego pierwiastkiem niezbędnym wiąże się z jego obecnością w peroksydazie glutationowej, będącej antyutlenia-czem lipidów błon komórkowych, odgrywając rolę podobną do witaminy E (α -tokoferol) i mogąc ją zastępować. Selen jest również składnikiem innych enzymów oksydacyjno-redukcyjnych i cytochromów biorąc udział w metabolizmie komórek. Bioprzyswajalność selenu zależy od formy jego występowania, najłatwiej pobierane są seleniany (VI) i aminowe związki selenu, przyswajalność spada przy dużych zawartościach siarki i metali ciężkich w pożywieniu [1]. Dzienna dawka selenu w diecie ludzi wynosi $50\div 100$ μg dziennie i nie powinna przekraczać 200 μg . Niedobór selenu wywołuje zmniejszenie sprawności układu krążenia i odpornościowego, martwicę wątroby i niedoczynność tarczycy oraz może być czynnikiem zwiększającym ryzyko choroby nowotworowej. Przy nadmiarze selenu pojawia się niedokrwiistość, atrofia, uszkodzenia wytworów skóry (włosy, paznokcie), ślepota stanowiące (przy różnym nasileniu) zespół choroby alkalicznej (selenoza) - występując często w rejonach gleb alkalicznych o dużej zawartości i bioprzyswajalności selenu. Selen tworząc w organizmie słabo rozpuszczalne selenki metali (Cd, Hg, Pb, Ag, Ta) wyłącza metale z biochemicznego obiegu. Natomiast metale te wykazując skłonność do łączenia się z białkami niskocząsteczkowymi (np. metionina) ograniczają przyswajanie selenu. Antagonizm selen - siarka może zarówno obniżać toksyczność selenu jak i potęgować jego niedobór w organizmie [1]. Tworzenie się pochodnych metylowych selenu jest procesem detoksykacji, powstające związki są mniej toksyczne od ich nieorganicznych prekursorów [48]. Rola selenu związana jest w organizmie z kontrolą procesów peroksydacji lipidów, DNA i RNA. Ponadto, przenikając przez błony komórkowe reaguje z białkami pobudzając syntezę przeciwciał. Uczestnicząc w przenoszeniu elektronów z białkowych wiązań Fe-S chroni błony organelli komórkowych przed utleniającym działaniem lipidów. Tworząc selenoaminokwasy (selenocysteina, selenometionina) bierze udział w procesach redukcyjnych. Działanie toksyczne polega na jego kompetencyjnym działaniu z siarką i zaburzeniu prawidłowego jej metabolizmu fizjologicznego (np. powstawanie selenoaminokwasów, kwasów selenomerkaptoowych). Nie wyklucza się również toksycznego działania selenu w procesach oksydacyjnych glutationu, koenzymu A i kwasu liponowego. Działanie toksyczne selenu może przebiegać wielotorowo:

1. konkurencyjne działanie w stosunku do siarki w związkach czynnych biologicznie,

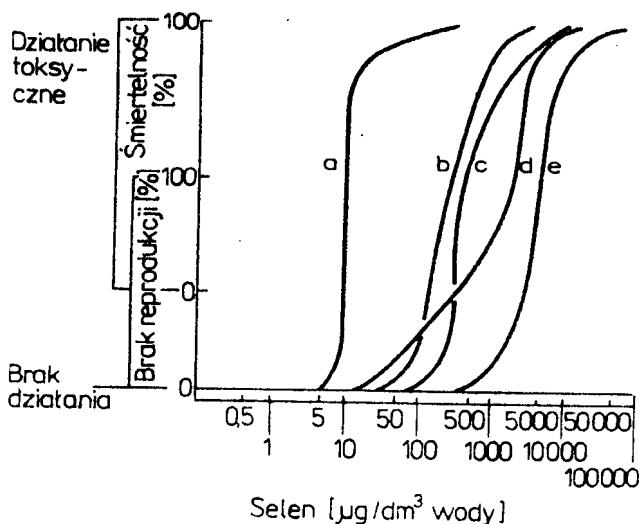
- zaburzenia procesów alkilacji prowadzące do dysfunkcji niektórych szlaków metabolicznych (np. amin katecholowych),
- powstawanie toksycznych związków alkiloselenowych, reakcje selenianów (IV) z grupami tiolowymi.

Tabela 4. Zestawienie zawartości As, Sb i Se w wybranych elementach środowiska [1]
Table 4. Sheet of As, Sb and Se content in selected environmental elements [1]

Elementy środowiska		As	Sb	Se
Skały ($\mu\text{g/g}$)	Magmowe	0,5÷2	0,2÷1	0,01÷0,05
	Osadowe	1÷13	0,05÷2	0,05÷0,6
Biolity i ich produkty ($\mu\text{g/g}$)	Węgle	5÷15	1,1÷3	3÷4,1
	Ropa naftowa	0,005÷1,14	-	0,02÷1
	Olej opałowy	0,2÷1	0,003÷0,5	-
	Benzyna	0,02->2	>0,005	0,001-<0,2
Powietrze (ng/m^3)	Biegun pd.	0,007	0,001÷0,003	4÷8 pg/m^3
	Spitsbergen	0,01÷1,5	0,002÷0,22	35÷200 pg/m^3
	Europa	2÷53	2÷50	150÷11000 pg/m^3
Wody ($\mu\text{g/l}$)	Morskie	2÷4	0,2÷0,5	0,03÷0,1
	Rzeczne	<1÷5	0,2÷1	0,06÷22
	Gruntowe	10	0,13	-
Gleby (mg/kg)	Dopuszczalne wartości w glebach uprawnych	20	~10	3-10
Rośliny ($\mu\text{g/kg}$)		3÷330	0,06÷50 (mg/kg)	10÷500 (mg/kg)
Zwierzęta ($\mu\text{g/kg}$)		50÷1500	2÷500	0,05÷8 (mg/kg)
Dawka z pokarmem $\mu\text{g/dzień}$		330	30÷50	30

Olbrzymim problemem może być niewielka rozpiętość pomiędzy dawką selenu niezbędną do funkcjonowania organizmu (50÷200 $\mu\text{g}/24$ godz., zalecane 80 μg dziennie dla mężczyzn i 55 μg dziennie dla kobiet [11]) a dawką toksyczną (700 $\mu\text{g}/24$ godz.) [4,11,40]. Kontrowersyjne może więc być stosowanie preparatów czy diet wzbogaconych w selen (np. drożdże, w tym piwne) zawierając dużą ilość związków selenu mogą stanowić komponent takiej diety. Stężenie selenu w środowisku wodnym, przy którym następuje śmierć połowy grupy badanej dla ryb w ciągu 96 godz. (96-h LC50) jest mniejsze - 11,2 $\mu\text{g/g}$ niż podobne wartości dla arsenu (12,5 $\mu\text{g/g}$), chromu (55,0 $\mu\text{g/g}$) i miedzi

(84,6 $\mu\text{g/g}$), co świadczy o jego większej toksyczności. Wartości dla różnych gatunków są różne, w obrębie tego samego gatunku zależą od indywidualnej wytrzymałości osobnika, właściwości środowiska wodnego (temperatura, pH, twardość itp.), formy występowania toksykanta we wodzie. Dawka 48 h LC50 dla minogów wynosi dla selenianów (IV) 1,1 ppm i 2,0 $\mu\text{g/g}$ dla selenianów (VI). Przy wysokich zawartościach selenu w środowisku wodnym następuje jego akumulacja w organizmach, w zależności od stężenia selenu i czasu ekspozycji zawartość w mięsie ryb może wynosić kilka-kilkaset $\mu\text{g/g}$ [40].



a - ryby b - ptaki wodne c - owady, skorupiaki, mięczaki d - plankton e - rośliny

Rys. 8. Działanie toksyczne selenu na różne organizmy [4]

Fig. 8. Toxical impact of selenium on different organisms [4]

Obecność selenu w wodzie antagonistycznie redukuje toksyczność rtęci, kadmu, srebra i arsenu. Dla rtęci interakcje z selenem zależą od stężenia: dla zawartości rtęci w środowisku wodnym poniżej 0,07 $\mu\text{g/g}$ zaznacza się synergiczne oddziaływanie selenu, powyżej 0,10 $\mu\text{g/g}$ - antagonizm przy zawartości selenu na poziomie $\mu\text{g/g}$ [11,40].

5. Podsumowanie

Związki arsenu, antymonu i seleniu są śladowymi składnikami chemicznymi ekosystemów (w tym oczywiście ekosystemów wodnych) coraz częściej monitorowanymi w środowisku. Zainteresowanie oznaczeniami tych pierwiastków wynika z kilku przyczyn. Pierwiastki te rzadko osiągają w (nawet zanieczyszczonym) środowisku stężenia toksyczne, jednakże niewielka rozpiętość dawki przyjmowanej przez organizmy (często koniecznej dla ich prawidłowego funkcjonowania) i dawki toksycznej przy powszechności ich występowania wymaga kontroli. Zawartość związków arsenu, antymonu i seleniu w środowisku może stanowić element monitoringu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, informować o nasileniu procesów antropopresyjnych. Wreszcie istotnym staje się określanie poziomu naturalnego - tła hydrogeochemicznego, bądź przy niemożności wykluczenia zmian antropopresyjnych, poziomu odniesienia dla czasu wykonania analizy. Istotności nabiera tu rozróżnienie form występowania pierwiastków w środowisku - analiza specjacyjna [60]. Oznaczenia takie rozszerzając wiedzę o środowisku naturalnym stanowią często punkt odniesienia przy określaniu tendencji zachodzących w ekosystemach i ich dynamiki, co za tym idzie stanowiąc podstawę do dalszych działań w zakresie czy ochrony środowiska czy inżynierii ekologicznej.

Literatura

1. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, 1999
2. **Dojlido J.R.:** Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, 1995
3. Państwowa Inspekcja Sanitarna, Główny Inspektorat Sanitarny, Kryteria zdrowotne środowiska, tom 18 Arsen, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1990
4. **Seńczuk W.:** Toksykologia, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1999
5. **Gomółka E., Szaynok A.:** Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997
6. **Macioszczyk A.:** Hydrogeochemia. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1987
7. **Kabata-Pendias A.:** Biogeochemia arsenu i seleniu, Arsen i selen w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne, 9-16, 1994
8. **Chatterjee A., Das D., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Samanta G., Chakraborti D.:** Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India : the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people, Analysts, Vol. 120 (3), 643-650, 1995
9. **Burguera M., Burguera J.L.:** Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples, Talanta 44, 1581-1604, 1997
10. **Siepak J.:** red., Fizyczno-chemiczna analiza wód i gruntów, Wyd. UAM, Poznań 1992
11. **Merian E.:** Metals and their compounds in the environment, VCH, New York, 1991

12. **Stummeyer J., Harazim B., Wippermann T.:** Speciation of arsenic in water samples by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic absorption spectrometry at trace levels using a post-column reaction system, 'Fresenius' J Anal Chem, 354, 344-351, 1996
13. **Chwastowska J., Sterlińska E., Zmijewska W., Dudek J.:** Application of a Chelating Resin Loaded with Thionalide to Speciation Analysis of As III,V in Natural Waters, Chem. Anal. (Warsaw) 41, 45-53, 1996
14. **Saverwyns S., Zhang X., Vanhaecke F., Cornelis R., Moens L., Dams R.:** Speciation of Six Arsenic Compounds Using High-performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Sample Introduction by Termospray Nebulization, JAAS, 12(10), 1047-1052, 1997
15. **Chakraborti D., De Jonghe W., Adams F.:** The determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry with a graphite furnace, Anal. Chim. Acta, 120, 121-127, 1980
16. **Henze G., Wagner W., Sander S.:** Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples, Fresenius J Anal. Chem., 358, 741-744, 1997
17. **Veber M., Cujes K., Gomisek S.:** Determination of selenium and arsenic in mineral waters with hydride generation atomic absorption spectrometry, JAAS, 9(3), 285-290, 1994
18. **Driehaus W., Jekel M.:** Determination of As(III) and total inorganic arsenic by on-line pretreatment in hydride generation atomic absorption spectrometry, 'Fresenius' J Anal Chem 343, 343-352, 1992
19. **Kanke M., Kumamaru T., Sakai K., Yamamoto:** Determination of arsenic by graphite furnace atomic absorption spectrometry combined with liquid-liquid extraction of arsenomolibdic acid, Anal Chim Acta, 247, 13-18; 1991
20. **Russewa E., Hawezov I., and Detchewa A.:** Arsenic speciation in waste waters by extraction chromatography followed by atomic absorption spectrometry, Fresenius J Anal Chem, 347, 320-323, 1993
21. **Aggett J., Kriegman M.R.:** The extent of formation of arsenic(III) in sediment interstitial waters and its release to hypolimnetic waters in lake Ohakuri, Water Res, 22, 1988, 407-411
22. **Niedzielski P., Siepak J.:** Oznaczanie specjacyjne arsenu, antymonu i selenu w wodach, red. J. Siepak, Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych, Wydawnictwo Naukowe UAM Poznań 47-66, 1998
23. **Niedzielski P.:** Zastosowanie metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków w oznaczeniach arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód naturalnych, praca doktorska Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań, 1999
24. **Niedzielski P., Siepak J., Kowalczyk Z.:** Speciation Analysis of Arsenic, Antimony and Selenium in the Surface Waters of Poznań, Polish Journal of Environmental Studies, 8(3), 183-187, 1999
25. **Niedzielski P., Siepak J., Kowalczyk Z.:** Speciation Analysis of Arsenic, Antimony and Selenium in the Waters of Lakes Subjected to Various Levels of Anthropopressure, Chemia i inżynieria ekologiczna, 4, 1-9, 1999

26. **Niedzielski P., Siepak J., Kowalczyk Z.:** Speciation Analysis of Arsenic, Antimony and Selenium in Waters of the Lednickie Lake, Archives of Environmental Protection, 1, 73-82 2000
27. **Niedzielski P., Siepak J.:** Arsenic, antimony and selenium in surface waters in western Poland", Chemical & Environmental Research (w druku)
28. **Niedzielski P., Siepak J.:** Speciation analysis of arsenic, antimony and selenium in city area surface waters, Chemical & Environmental Research, (w druku)
29. **Niedzielski P., Siepak J.:** The content of arsenic, antimony and selenium in underground, mineral and tap water samples from western Poland, Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, (w druku)
30. **Niedzielski P., Siepak J., Siepak M.:** Analiza specjacyjna arsenu, antymonu i seleniu w wodach mineralnych i wodociągowych, Przyroda i Człowiek, w druku
31. Guidelines for drinking-water quality, WHO, 1991
32. Guidelines for drinking water quality. Second edition. Volume 1. Recommendations, WHO, 1993
33. Council Directive of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption (80/778/EEC). Official Journal of the European Communities. No 1 229/11, 1980
34. Proposal for a Council Directive concerning the quality of water intended for human consumption [95/0010 (SYN)]. Preparation of the „Environment” council meeting
35. **Wichrowska B.:** Aktualne normatywy jakości wody do picia. Rocznik PZH, nr 2, 1997
36. **Sobesto J., Stover T.:** Arsenic removal from potable water by means of flocculation filtration, International conference „Municipal and rural water supply and water quality” Poznań, 1998
37. **Lederer W.H., Fensterheim R.J.:** Arsenic - industrial, biomedical, environmental perspectives, Van Nostrand Reinhold Company, 1983
38. **Lamble K.J., Hill S.J.:** Arsenic speciation in biological samples by on-line high performance liquid chromatography-microwave digestion-hydride generation-atomic absorption spectrometry, Anal Chim Acta 334, 261-270, 1996
39. **Burguera M., Burguera J.L., Brunetto M.R.:** Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) species by use of an aluminium-column arsine generator and cold-trapping arsine collection, Anal Chim Acta, 261, 105-113, 1991
40. **Sorensen E.M.B.:** Metal poisoning in fish, CRC Press, 1991
41. **Smichowski P., Madrid Y., Camara C.:** Analytical methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels. A review, Fresenius J Anal. Chem., 360, 623-629, 1998
42. **Postupolski A., Golimowski J.:** Trace Determination of Antimony and Bismuth in Snow and Water Samples by Stripping Voltammetry, Electroanal, 3, 793-797, 1991
43. **Garboś S., Bulska E., Hulanicki A., Shcherbinina N.I., Sedykh E.M.:** Proconcentration of inorganic species of antimony by sorption on Polyorgs 31 followed by atomic absorption spectrometry determination. Anal Chem Acta, 342, 167-174, 1997
44. **Sun Y.C., Yang J.Y., Lin Y.F., Yang M.H.:** Determination of antimony(III,V) in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis, Anal Chim Acta, 276, 33-37, 1993

45. **Tripathi A.N., Patel K.S.:** Determination of antimony in rain water at the nanogram level with surfactant and brilliant green, *Fresenius J Anal Chem*, 360, 270-272, 1998
46. **de la Calle Guntinas M.B., Madrid Y., Camara C.:** Flow-injection and continuous-flow systems to determine antimony(III) and antimony(V) by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Anal Chim Acta*, 252, 161-166, 1991
47. **Pyrzyńska K.:** Speciation analysis of some organic selenium compounds. A review, *Analyst*, 121(08), 77R-83R, 1996
48. **Pyrzyńska K.:** Speciation analyst of selenium, IV International Symposium, Warsaw, 1998
49. **Lobiński R., Adams F.C.:** Speciation analysis by gas chromatography with plasma source spectrometric detection, *Spectrochim Acta*, 52B, 1865-1903, 1997
50. **Pyrzyńska K.:** Specjacja selenu w wodach naturalnych, red. J. Siepak, *Analiza specjacyjna metali*, 29-37, Wyd. UAM, Poznań 1998
51. **Busiew A.I., Tipcowa W.G., Iwanow W.M.:** *Chemia analityczna pierwiastków rzadkich*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1982
52. **Tao G., Hansen E. H.:** Determination of Ultra-trace Amounts of Selenium(IV) by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry With On-line Preconcentration by Coprecipitation With Lanthanum Hydroxide, *Analyst*, 119(2), 333-337, 1994
53. **Carrero P.E., Tyson J.F.:** Determination of selenium by atomic absorption spectrometry with simultaneous retention of selenium(IV) and tetrahydroborate(III) on an anion-exchange resin followed by flow injection hydride generation from the solid phase, *Analyst*, 122(9), 915-919, 1997
54. **Ornemark U., Olin A.:** Preconcentration and separation of inorganic selenium on Dowex 1X8 prior to hydride generation-atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 41, 67-74, 1994
55. **Ornemark U., Pettersson J., Olin A.:** Determination of total selenium in water by atomic-absorption spectrometry after hydride generation and preconcentration in a cold trap system, *Talanta* 39, 1089-1096, 1992
56. **Ornemark U., Olin A.:** Determination of Dissolved Selenium(VI) in Freshwater, *Talanta*, 41, 1675-1681, 1994
57. **Kubota T., Suzuki K., Okutani T.:** Determination of total selenium content in sediments and natural water by graphite furnace-atomic absorption spectroscopy after collection as a selenium (IV) complex on activated carbon, *Talanta* 42, 949-955, 1995
58. **Larraya A., Cobo-Fernandez M.G., Palacios M.A., Camara C.:** Preconcentration of inorganic selenium species (Se (IV) and Se (VI)) in an alumina filled micro-column and on-line determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Fresenius J Anal Chem* 350, 667-670, 1994
59. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990 r. Zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze (Dz. U. Nr 35, poz. 205)
60. **Siepak J.:** red., *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1998

Occurrence and Contents of Arsenic, Antimony and Selenium in Waters and Other Elements of the Environment

Abstract

Arsenic, antimony and selenium are trace elements occurring in the environment. Their ubiquitous microcompounds of complex chemical properties arouse immense interest among many scientists, becoming the subject of scientific research. Continuous development of analytical methods, toxicology, biochemistry, environmental chemistry and environmental protection is a cause of a new look on presence and role of microcompounds in the environment. Along with development of these scientific disciplines we have more and more information regarding the occurrence and the role of arsenic, antimony and selenium in all ecosystems. Considering the occurrence, chemical properties (including ecotoxicity) it is not possible to consider water environment in isolation from other elements. Treating ecosystem as an integrity, which elements are connected with mutual relationships and influences, the role of arsenic, antimony and selenium in different elements of the natural environment (starting from atmosphere, through lithosphere to hydrosphere) is discussed. Also physiological role (including toxicology) of As, Sb and Se as well as content of these elements in tissues of plant and animal organisms is discussed.

As, Sb and Se compounds are trace chemical components of ecosystems (including of course water systems) often monitored in the environment. Interest of determination of these elements results from several reasons. As, Sb and Se elements seldom reach toxic concentrations, but small difference between dose accepted by organisms (often necessary for their correct functioning) and toxic dose, their concentration requires control. Content of As, Sb and Se compounds in the environment may be a component of pollution spread monitoring. Finally it becomes necessary to determine natural level – hydrogeochemical background, or when it is not possible to exclude anthropopression changes, reference level for analysis time. It also becomes essential to differentiate forms of compound occurrence in the environment – speciation analysis. Such analysis extending knowledge of natural environment is often point of reference when tendencies and their dynamics occurring in ecosystems are determined. This means that they may become base for further activities in the scope of environment protection and ecological engineering.